

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие



Владимир 2022

УДК 546  
ББК 24.1  
Т35

**Автор-составитель В. А. Кузурман**

**Рецензенты:**

Кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий  
Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых  
*Е. В. Ермолаева*

Кандидат педагогических наук  
зав. кафедрой профессионального образования  
Владимирского института развития образования имени Л. И. Новиковой  
*Е. А. Шабалина*

Издается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

**Термодинамические** и кинетические аспекты неорганиче-  
Т35 ской химии : учеб. пособие / авт.-сост. В. А. Кузурман ; Владим.  
гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ,  
2022. – 132 с.  
ISBN 978-5-9984-1535-7

Представлен основной материал курса неорганической химии для студентов химических направлений. Излагаются современные представления о закономерностях протекания химических процессов, кинетики, равновесных состояниях, рассмотрены теории растворов. В конце каждой главы приведены вопросы для самоконтроля.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 04.03.01 – Химия.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 10. Рис. 19. Библиогр.: 12 назв.

УДК 546  
ББК 24.1

ISBN 978-5-9984-1535-7

© ВлГУ, 2022

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия входит в категорию естественных наук, изучающих окружающий нас мир в его непрерывном движении и многообразии. Химические явления сопровождаются изменением состава веществ и энергии. Химия изучает состав, строение, свойства и превращения веществ. Преобразование одних веществ в другие происходит по законам химической кинетики и с учетом энергетических явлений.

Решение задачи полноценного обучения основам современной химии невыполнимо без создания новых учебных пособий, в том числе предназначенных для студентов химических направлений.

Данное учебное пособие – часть курса лекций по химии для студентов химических направлений высших учебных заведений. Пособие содержит пять глав, в которых представлено современное интегрированное изложение базисных понятий, терминов и законов химии. Они вводятся последовательно, в соответствии с логикой дисциплины и основными разделами курса.

Первая глава посвящена основным понятиям и законам химии. Особое внимание уделено понятиям моль, эквивалент, а также закону взаимодействия химических веществ – закону эквивалентов. Во второй главе подробно изложена теория растворенного состояния вещества, рассмотрены процессы, происходящие в растворах электролитов и неэлектролитов, а также характеристики сильных и слабых электролитов. Третья глава посвящена закономерностям протекания химических процессов. Особое внимание уделено законам химической термодинамики. В четвертой и пятой главах даны представления о скорости химических реакций и химическом равновесии, рассмотрены факторы, влияющие на эти процессы.

Каждая глава включает дидактический материал, позволяющий проверить степень понимания изложенного материала.

Пособие составлено в соответствии с ФГОС ВО и позволяет формировать профессиональные компетенции, указанные в образовательных стандартах по химическим направлениям.

# Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

## 1.1. Вещество. Формулы веществ

Составную часть простых и сложных тел называют **химическим элементом**. Наименьшую частицу химического элемента, сохраняющую все его химические свойства, – **атомом**. Химический элемент – это вид атомов, характеризующихся одинаковым *зарядом ядра*, т. е. с одинаковым числом протонов в ядре. Например, все атомы с зарядом ядра +6 представляют собой атомы одного химического элемента – углерода. В настоящее время известно более 118 химических элементов. Каждый химический элемент имеет *название*, *химический символ* (знак), *атомный (порядковый) номер*, *атомную массу*, занимает определенное положение в *Периодической системе элементов*, в которой его местоположение характеризуется *номером периода*, *номером группы* и ее подгруппой (главная – *A* или побочная – *B*).

Разные химические элементы имеют различную распространенность в природе. Встречающиеся в природе химические элементы обычно состоят из смеси *изотопов* (вид атомов с одинаковым числом протонов и различным числом нейтронов), среди которых различают стабильные и радиоактивные изотопы.

Важные характеристики атома – *валентность* и *степень окисления*.

Химические формулы любого класса неорганических соединений строятся в соответствии с валентностью (или степенью окисления) атомов, входящих в соединение.

**Степень окисления** – это условный заряд, который имеет атом в соединении (молекуле) в результате смещения электронов при образовании химической связи. Численное значение степени окисления выражается в единицах заряда электрона.

Степень окисления равна числу валентных электронов, которые переходят (или смещаются) от атома с меньшим значением относительной электроотрицательности (положительная степень окисления) к атому с бóльшим значением относительной электроотрицательности (отрицательная степень окисления).

Для правильного определения степени окисления атомов в соединении необходимо применять следующие правила:

1) элемент в простом веществе имеет нулевую степень окисления;

2) металлы в соединениях имеют только положительные степени окисления. Щелочные металлы в соединениях всегда имеют степень окисления +1, щелочноземельные металлы имеют степень окисления +2;

3) водород в соединениях имеет степень окисления +1 (кроме гидридов щелочных и щелочноземельных металлов:  $\text{Na}^+\text{H}^-$ ,  $\text{Ca}^{+2}\text{H}_2^-$ );

4) кислород в соединениях имеет степень окисления -2 (кроме фторида кислорода  $\text{O}^{+2}\text{F}_2^-$  и пероксидов  $\text{H}^+_2\text{O}_2^-$ ,  $\text{Na}_2^+\text{O}_2^-$ );

5) фтор в соединениях всегда имеет степень окисления -1;

6) алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю.

*Высшая положительная степень окисления* атома в соединении, как правило, численно равна номеру группы этого элемента в Периодической системе (кроме  $^8\text{O}$ ,  $^9\text{F}$ ).

Например, в атоме фосфора  $^{15}\text{P}$  (подгруппа VA) на внешнем энергетическом уровне содержится пять электронов. Максимальная степень окисления, которую фосфор проявляет в соединениях с более электроотрицательными элементами, равна +5.

*Низшая (наименьшая) степень окисления* атома в соединениях у элементов групп IVA – VIIA численно равна разности: номер группы минус 8.

Например, фосфор в соединениях с менее электроотрицательными элементами может проявлять степень окисления -3.

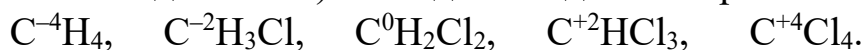
Исключение составляют фтор, кислород, железо: их степень окисления выражается числом, значение которого ниже, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления больше единицы, хотя они и относятся к первой группе. Сумма степеней окисления атомов в простом веществе равна нулю.

Например,  $\text{NaCl}$  – ионное соединение, в котором натрий имеет степень окисления +1, а хлор -1 ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ );  $\text{HCl}$  – ковалентное соединение. Общая электронная пара между водородом и хлором смещена к атому хлора, так как хлор более электроотрицательный элемент. Степень окисления водорода +1, а хлора -1 ( $\text{H}^+\text{Cl}^-$ ).

Если в процессе диссоциации молекула распадается на положительно заряженную и отрицательно заряженную части (ионы), то положительно заряженный ион называют *катионом*, а отрицательно заряженный ион – *анионом*. Например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  диссоциирует на два положительно заряженных иона (катиона) натрия и один отрицательно заряженный ион (анион) – сульфат-ион



Различие между понятием степени окисления и валентности в ковалентных соединениях можно наглядно проиллюстрировать на хлорпроизводных метана: валентность углерода везде равна четырем, а его степень окисления (при степени окисления водорода +1 и хлора –1 во всех соединениях) в каждом соединении разная

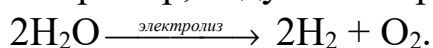


Таким образом, степень окисления – условное понятие, чаще всего оно не характеризует реальное валентное состояние атома в молекуле.

Атомы одного или различных элементов соединяются друг с другом каким-либо видом *химической связи*. В результате образуются химические соединения различной природы (органические и неорганические), а также постоянного (дальтонида) и переменного (бертоллыды) состава.

Химическое соединение может существовать в различных формах. В зависимости от состава и свойств вещества могут быть простыми и сложными. **Простым веществом** называют вещество, молекула которого состоит из атомов одного элемента. Например: кислород ( $\text{O}_2$ ), озон ( $\text{O}_3$ ), алюминий (Al), фосфор (P) и т. д. Одиночные атомы, например атомы инертных газов, также относят к простым веществам. Вещество же, молекула которого образована атомами разных элементов, называют **сложным**. Например: вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ), аммиак ( $\text{NH}_3$ ), азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ), метан ( $\text{CH}_4$ ). Сложное вещество можно разложить на простые вещества.

Например, воду можно разложить на водород и кислород



Состав вещества изображают при помощи химических символов элементов и числовых индексов, т. е. **формулы химического соединения** (рис. 1.1):

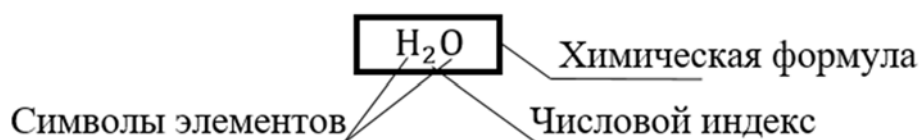


Рис. 1.1. Формула химического соединения

Например, химическая формула молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  показывает, что на два атома водорода приходится один атом кислорода, или что 1 моль воды образован из 2 молей атомов водорода и 1 моля атомов кислорода.

Основные виды химических формул: а) *эмпирическая*, или *суммарная* (брутто), формула; б) *структурная* (структурно-графическая) формула (рис. 1.2).

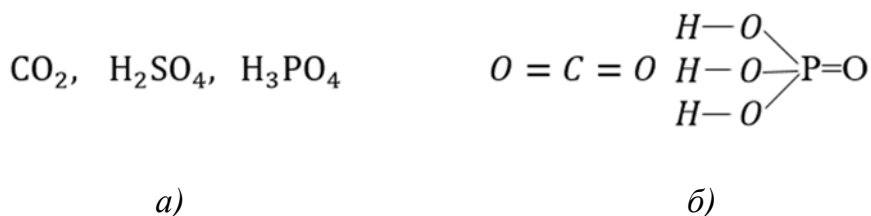


Рис. 1.2. Химические формулы: а – эмпирические; б – структурные

Способность атома образовывать различное число химических связей называют **валентностью** (*стехиометрической валентностью*). Валентность определяется числом атомов водорода, которое может быть присоединено или замещено одним атомом данного элемента. В химических соединениях валентность водорода всегда равна единице. Если элемент не образует соединения с водородом, то рассматривают его соединение с кислородом, который проявляет в химических соединениях постоянную стехиометрическую валентность, равную двум.

Многие элементы проявляют различные валентности, т. е. они могут образовывать с другим элементом несколько соединений различного стехиометрического состава. Для описания этих соединений в их названиях необходимо указывать валентность римской цифрой без знака, например:

$\text{N}_2\text{O}$  – оксид азота (I),  
 $\text{NO}$  – оксид азота (II).

Следует учесть, что стехиометрическая валентность ничего не говорит о типе химической связи и строении молекул. Однако это понятие непосредственно связано со строением атома, а именно с числом так называемых внешних (участвующих в образовании химической связи) электронов. Для многих элементов стехиометрическая валентность определяется их положением в Периодической системе.

Связь между валентностью элемента и его положением в Периодической системе представлена в табл. 1.1. Высшая величина стехиометрической валентности элемента главной подгруппы, как правило, равна номеру группы.

Таблица 1.1

**Зависимость стехиометрической валентности элемента  
от его положения в Периодической системе**

| Группа                        | IA               | IIA | IIIA                          | IVA             | VA                            | VIA              | VIIA                          |
|-------------------------------|------------------|-----|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Валентность                   | I                | II  | III                           | IV<br>II        | V<br>III                      | VI<br>IV<br>II   | VII<br>V<br>III<br>I          |
| Высший оксид                  | Э <sub>2</sub> O | ЭO  | Э <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ЭO <sub>2</sub> | Э <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ЭO <sub>3</sub>  | Э <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
| Летучее водородное соединение | —                | —   | —                             | ЭH <sub>4</sub> | ЭH <sub>3</sub>               | H <sub>2</sub> Э | HЭ                            |

В настоящее время для составления названий неорганических соединений применяют **тривиальную** и **рациональную номенклатуры**, причем в последней выделяют три разновидности: русскую, международную (полусистематическую) и систематическую номенклатуры.

Тривиальную номенклатуру, хотя она и считается устаревшей, широко применяют во многих областях техники, химического производства, в учебной и научной литературе по химии. Например: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – кальцинированная сода, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – поташ, HCl – соляная кислота, KOH – едкое кали, NaCl – поваренная соль, CaO – негашеная известь, NH<sub>4</sub>Cl – нашатырь и др.

Согласно международной номенклатуре (полусистематической) при составлении названий химических соединений используют слова иноязычного происхождения: чаще всего корни слов латинских

названий химических элементов. При записи названий оксидов, оснований и солей после слов *оксид*, *гидроксид* или названия *кислотного остатка* обычно указывают римскими цифрами значение *валентности* атома химического элемента, если она *переменная*.

Названия соединений металлов с неметаллами N, P, As, C, Si, B, S, Cl, F, Br, составляющими электроотрицательную часть, образуют из названия электроотрицательной части с добавлением суффикса «-ид» и русского названия электроположительной части в родительном падеже:

Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> – нитрид кальция,  
Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub> – фосфид магния,  
но Cu<sub>3</sub>As – арсенид меди (I),  
CaC<sub>2</sub> – карбид кальция,  
Mg<sub>2</sub>Si – силицид магния,  
Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – сульфид алюминия,  
KCl – хлорид калия,  
LiF – фторид лития,  
но FeBr<sub>2</sub> – бромид железа (II).

**Оксиды** – это соединения двух элементов, один из которых кислород, являющийся электроотрицательной частью (исключение F<sub>2</sub>O, где он электроположителен):

SO<sub>2</sub> – оксид серы (IV),  
SO<sub>3</sub> – оксид серы (VI),  
но Li<sub>2</sub>O – оксид лития.

**Пероксиды** – это соединения, в молекулах которых атомы кислорода связаны между собой в анион O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, т. е. в пероксидную группировку –O–O– :

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – пероксид водорода,  
Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – пероксид цезия.

**Гидроксиды** – это соединения, содержащие атомы какого-либо элемента и гидроксильные группы. К ним относят и гидроксиды, и кислоты. Названия гидроксидов составляют из двух частей: названия электроотрицательной части «гидроксид» и названия элемента в родительном падеже:

Ni(OH)<sub>2</sub> – гидроксид никеля (II),  
Cu(OH)<sub>2</sub> – гидроксид меди (II),  
но RbOH – гидроксид рубидия.

**Кислоты** делят на *бескислородные* и *кислородсодержащие*. Названия бескислородных кислот составляют из прилагательного, образованного из названия водородного соединения кислотообразующего элемента, с окончанием «-ая» и слова «кислота»:

$\text{HCl}$  – хлороводородная кислота,

$\text{HBr}$  – бромоводородная кислота,

$\text{H}_2\text{S}$  – сероводородная кислота.

Названия кислородсодержащих кислот складывают путем добавления к слову «кислота» прилагательного, имеющего корень с русским названием кислотообразователя и суффикс «-ая», «-ватая», «-истая», «-ватистая». Для распознавания кислот, различающихся по содержанию воды, используют префиксы «орто-» и «мета-» ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  – ортоборная кислота,  $\text{HBO}_2$  – метаборная кислота):

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная кислота,

$\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая кислота,

$\text{H}_2\text{CrO}_4$  – хромовая кислота,

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – дихромовая кислота,

$\text{HClO}_2$  – хлористая кислота,

$\text{HClO}_3$  – хлорноватая кислота.

Для обозначения наиболее низкой степени окисления кислотного остатка используют префикс «гипо-» –  $\text{ClO}^-$  гипохлорит ( $\text{HClO}$  – хлорноватистая кислота), для обозначения наиболее высокой степени окисления – «пер-» –  $\text{ClO}_4^-$  ( $\text{HClO}_4$  – перхлорная кислота).

В табл. 1.2 представлены названия важнейших кислот и соответствующих анионов по международной номенклатуре.

Таблица 1.2

### Названия важнейших кислот и анионов

| Кислота                                     |               | Кислотный остаток  |            |
|---------------------------------------------|---------------|--------------------|------------|
| Формула                                     | Название      | Формула            | Название   |
| $\text{H}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ | Ортоборная    | $\text{BO}_3^{3-}$ | Борат      |
| $\text{HB}^{\text{III}}\text{O}_2$          | Метаборная    | $\text{BO}_2^-$    | Метаборат  |
| $\text{H}_2\text{C}^{\text{IV}}\text{O}_3$  | Угольная      | $\text{CO}_3^{2-}$ | Карбонат   |
| $\text{HN}^{\text{V}}\text{O}_3$            | Азотная       | $\text{NO}_3^-$    | Нитрат     |
| $\text{HN}^{\text{III}}\text{O}_2$          | Азотистая     | $\text{NO}_2^-$    | Нитрит     |
| $\text{H}_3\text{P}^{\text{V}}\text{O}_4$   | Ортофосфорная | $\text{PO}_4^{3-}$ | Отрофосфат |

| Кислота                                       |                  | Кислотный остаток            |             |
|-----------------------------------------------|------------------|------------------------------|-------------|
| Формула                                       | Название         | Формула                      | Название    |
| $\text{H}_4\text{P}^{\text{V}}_2\text{O}_7$   | Дифосфорная      | $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  | Дифосфат    |
| $\text{HP}^{\text{V}}\text{O}_3$              | Метафосфорная    | $\text{PO}_3^-$              | Метафосфат  |
| $\text{H}_4\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_4$   | Ортокремниевая   | $\text{SiO}_4^{4-}$          | Ортосиликат |
| $\text{H}_2\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_3$   | Метакремниевая   | $\text{SiO}_3^{2-}$          | Метасиликат |
| $\text{H}_3\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$    | Мышьяковая       | $\text{AsO}_4^{3-}$          | Арсенат     |
| $\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$  | Мышьяковистая    | $\text{AsO}_3^{3-}$          | Арсенит     |
| $\text{H}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4$    | Серная           | $\text{SO}_4^{2-}$           | Сульфат     |
| $\text{H}_2\text{S}^{\text{IV}}\text{O}_3$    | Сернистая        | $\text{SO}_3^{2-}$           | Сульфит     |
| $\text{H}_2\text{S}^{\text{II}}$              | Сероводородная   | $\text{S}^{2-}$              | Сульфид     |
| $\text{H}_2\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$   | Хромовая         | $\text{CrO}_4^{2-}$          | Хромат      |
| $\text{H}_2\text{Cr}_2^{\text{VI}}\text{O}_7$ | Дихромовая       | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | Дихромат    |
| $\text{HCr}^{\text{III}}\text{O}_2$           | Хромистая        | $\text{CrO}_2^-$             | Хромит      |
| $\text{HCl}^{\text{VII}}\text{O}_4$           | Хлорная          | $\text{ClO}_4^-$             | Перхлорат   |
| $\text{HCl}^{\text{V}}\text{O}_3$             | Хлорноватая      | $\text{ClO}_3^-$             | Хлорат      |
| $\text{HCl}^{\text{III}}\text{O}_2$           | Хлористая        | $\text{ClO}_2^-$             | Хлорит      |
| $\text{HCl}^{\text{I}}\text{O}$               | Хлорноватистая   | $\text{ClO}^-$               | Гипохлорит  |
| $\text{HCl}^{\text{I}}$                       | Хлороводородная  | $\text{HCl}^-$               | Хлорид      |
| $\text{HBr}^{\text{I}}$                       | Бромоводородная  | $\text{HBr}^-$               | Бромид      |
| $\text{HI}^{\text{I}}$                        | Иодоводородная   | $\text{HI}^-$                | Иодид       |
| $\text{HF}^{\text{I}}$                        | Фтороводородная  | $\text{F}^-$                 | Фторид      |
| $\text{HMn}^{\text{VII}}\text{O}_4$           | Марганцовая      | $\text{MnO}_4^-$             | Перманганат |
| $\text{H}_2\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4$   | Марганцовистая   | $\text{MnO}_4^{2-}$          | Манганат    |
| $\text{HCN}$                                  | Циановодородная  | $\text{CN}^-$                | Цианид      |
| $\text{HSCN}$                                 | Родановодородная | $\text{SCN}^-$               | Роданид     |

**Соли** – это продукты замещения ионов водорода кислот катионами или гидроксид-ионов основания – анионами. Различают средние, кислые и основные соли. При полном замещении образуются *средние* соли, названия которых составляют из названия аниона соответствующей кислоты и электроположительного элемента:

$\text{NiBr}_2$  – бромид никеля (II),

$\text{MnSO}_4$  – сульфат марганца (II),

но  $\text{CaSO}_3$  – сульфит кальция.

**Кислые** соли образуются при неполном замещении ионов водорода кислоты катионами. Названия таких солей строят путем добав-

ления к названию средней соли приставки «гидро-» с указанием количества ионов водорода:

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  – дигидроортофосфат калия,

$\text{NaHS}$  – гидросульфид натрия,

но  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  – гидрокарбонат железа (II).

При неполном замещении гидроксидных групп основания анионами образуются *основные* соли. Их названия составляют добавлением к названию средней соли слова «гидроксид» с указанием количества гидроксид-ионов:

$\text{CaOHCl}$  – хлорид гидроксид кальция,

но  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$  – сульфат дигидроксид железа (III).

При замещении ионов кислоты катионами различных металлов образуются *двойные соли*:

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  – сульфат калия-алюминия.

Более сложные по структуре соединения называют *комплексными соединениями*, например  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  (хлорид диаммин серебра). Комплексные соединения состоят из внутренней координационной сферы  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , представляющей собой комплексообразователь  $\text{Ag}^+$  и лиганд  $\text{NH}_3$ , и внешней координационной сферы – ионов хлора  $\text{Cl}^-$ . Общее число нейтральных молекул, или ионов, непосредственно связанных с центральным атомом, называют *координационным числом*. Оно имеет значения от 2 до 12. Например, в соединениях  $\text{K}[\text{AlF}_4]$  и  $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$  координационное число иона алюминия равно 4 и 6 соответственно.

Так,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  – сульфат тетрааммин цинка,

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  – гексахлороплатинат (IV) калия.

## 1.2. Физические и химические явления и процессы

Все вещества обладают физическими и химическими свойствами. К *физическим свойствам* относят агрегатное состояние вещества (твердое, жидкое, газообразное); цвет, вкус, запах; константы (плотность, температура плавления, температура кипения, электропроводность и т. д.). *Химические свойства* – это способность веществ вступать в реакции с другими веществами и изменять свой состав.

С веществами могут происходить разные изменения или процессы (рис. 1.3). Физические процессы связаны с изменением формы

или агрегатного состояния вещества. При химических процессах изменяется состав вещества, а также образуются новые вещества.



Рис. 1.3. Физические и химические процессы

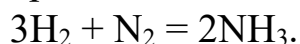
Если одновременно наблюдается изменение как физических, так и химических свойств, то такой процесс называют *физико-химическим*.

Основной процесс в химии – *химическая реакция*. Это процесс, когда происходит превращение одних веществ в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами. Сущность химической реакции состоит в перестройке электронных оболочек атомов, строение ядер атомов при этом не изменяется. При химической реакции происходит перегруппировка атомов, сопровождающаяся разрывом старых и образованием новых химических связей, вследствие чего получают новые соединения (продукты).

Исходные вещества, которые реагируют между собой, называют *реагентами*; конечные вещества, образующиеся в результате химической реакции, – *продуктами реакций*. Химические реакции могут сопровождаться тепловыми эффектами, в результате реакций могут выделяться газы, образовываться осадки, может изменяться цвет раствора. В процессе химической реакции проявляется химическая энергия – это энергия, заключенная в *химических связях* вещества; энергия превращений *электронных оболочек* атомов.

Химический процесс превращения веществ описывают *уравнением химической реакции*, отражающим качественные и количественные изменения. Составление уравнения заключается в записи химической реакции посредством химических формул исходных и полу-

ченных веществ, перед которыми указывают цифровые значения коэффициентов, чтобы в соответствии с *законом сохранения массы* число атомов каждого элемента в левой и правой частях химического уравнения было одинаковым. Например, уравнение химической реакции образования аммиака имеет вид



Закон сохранения массы, как и закон сохранения энергии, входит в основу главного закона естествознания – *закона сохранения материи (закон сохранения массы и энергии)*. Впервые он был сформулирован и экспериментально доказан русским ученым-естествоиспытателем М. В. Ломоносовым (1756 – 1759). Закон сохранения материи выполняется во всех природных явлениях и процессах, в том числе в химических реакциях.

В современном виде этот закон формулируют так: *в изолированной системе сумма масс и энергии постоянна*, т. е. масса веществ и их энергия в химических реакциях не исчезают бесследно.

Можно по-разному подходить к этому закону, например, разделить его на два: закон сохранения массы и закон сохранения энергии – или толковать его более широко, как закон сохранения материи.

**Закон сохранения массы:** *масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.*

Закон сохранения массы говорит о том, что в результате химических превращений сумма масс веществ до реакции и сумма масс веществ после реакции одинаковы. Общая масса сохраняется, если даже в результате химического процесса получается небольшое количество полезного продукта. Следовательно, основная масса веществ идет в отходы. И стоит задуматься: правильно ли выбран данный технологический процесс? Этот закон имеет глубокое эколого-философское значение, он отвечает на следующие вопросы: во-первых, насколько возможны безотходные технологии; во-вторых, какова ответственность авторов-разработчиков того или иного технологического процесса, выбрасывающего в отходы значительные массы «ненужных», иногда очень вредных веществ.

**Закон сохранения энергии:** *энергия в химических реакциях не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а переходит из одного вида в другой в эквивалентных соотношениях.*

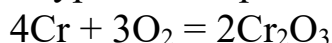
По закону сохранения энергии любая энергия не исчезает и не возникает, а только одни ее виды переходят в другие в эквивалентных количествах. В этом законе сознательно на первое место поставили сохранение энергии, так как следует еще провести дополнительные исследования превращения химической энергии в другие виды.

**Система** – совокупность элементов (веществ, тел, объектов живой и неживой природы) со связями между ними, мысленно или реально выделенных из окружающего пространства. Различают *физическую, химическую, экологическую систему* и др.

Совокупность же химических частиц и веществ, между которыми происходят или могут происходить химические реакции с образованием новых веществ – продуктов реакции, – получила название *химической системы*. Частный случай – *термодинамическая система*.

### 1.3. Стехиометрические законы

Количественные соотношения между реагирующими веществами, вывод химических формул и составление уравнений химических реакций подчиняются определенным законам, объединенным в отдельный раздел химии, получивший название **стехиометрия**. Стехиометрия изучает массовые и объемные соотношения между атомами и молекулярными частицами, участвующими в химических реакциях. Стехиометрия устанавливает соответствие между количеством реагентов, вступающих в химическую реакцию, и количеством продуктов, образующихся в результате реакции. Это соответствие осуществляется стехиометрическими коэффициентами, проставляемыми в уравнение реакции. Например, из реакции



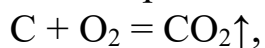
следует, что три молекулы кислорода, взаимодействуя с четырьмя молекулами хрома, образуют две молекулы оксида хрома (III). Приведенные в реакции коэффициенты (4, 3, 2) являются *стехиометрическими*, так как показывают соотношение между количеством молекул (моль) компонентов, участвующих в реакции и образовавшихся в результате реакции. Сама же уравненная химическая реакция в этом случае называется *стехиометрической*.

Химические соединения постоянного состава подчиняются **законам стехиометрии**. К ним относят: закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон эквивалентов.

Один из основных стехиометрических законов – **закон постоянства состава**: *каждое химически чистое соединение, независимо от способа и условий его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав*. Согласно закону постоянства состава химическое соединение, каким бы способом оно ни было получено, всегда содержит одно и то же количество элементов в одном и том же соотношении.

Закон постоянства состава раньше считали вторым по значимости среди химических законов. Он утверждает, что каждое чистое вещество имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способов его получения. Отсюда следует, что вещества, полученные разными способами, но имеющие один и тот же качественный и количественный состав, должны обладать одинаковыми химическими свойствами. Однако здесь необходимо сделать два уточнения. Во-первых, на химические свойства влияет не только качественный и количественный состав соединения, но и структура молекулы (взаимное расположение атомов). В связи с этим одно и то же соединение, полученное разными методами, может отличаться по химическим свойствам. Но это не значит, что разный состав вещества говорит о том, что в нем просто в различном порядке соединены друг с другом атомы. Во-вторых, закон постоянства состава выполняется при условии, что химическое соединение всегда состоит из одних и тех же изотопов данного элемента.

Например, оксид углерода (IV) состоит из атома углерода и двух атомов кислорода независимо от метода получения



**Закон кратных отношений**: *если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то количество (масса) одного элемента, приходящееся на одно и то же количество (массу) другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа*. Закон кратных отношений применим к соединениям, образующимся из двух элементов.

Например, углерод и кислород образуют два оксида – CO и CO<sub>2</sub>. В этих оксидах массы кислорода, приходящиеся на одну и ту же массу углерода, относятся как 1 : 2.

Химические соединения постоянного состава получили название **дальтони́ды**, или стехиометрические соединения. Они подчиняются стехиометрическим законам (кратных отношений, постоянства состава, эквивалентов и др.). К дальтонидам принадлежат молекулярные соединения: газообразные (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HCl, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>); жидкие (азот, спирт, бензол); легкоплавкие (лед, твердый CO<sub>2</sub>) и большинство органических веществ.

Однако существуют химические соединения переменного состава, обладающие отличной от компонентов структурой. Их называют **бертолли́ды**, или нестехиометрические соединения. В бертоллидах на единицу массы данного элемента может приходиться различная масса другого элемента. При образовании бертоллидов нарушается закон постоянства состава. Они имеют немолекулярную структуру: состав бертоллидов зависит от условий их получения. К бертоллидам относят сплавы металлов, некоторые оксиды, карбиды, сульфиды, гидриды.

Атом каждого элемента обладает реальной, или **абсолютной, атомной массой (A)**, выраженной в единицах массы (г, кг). Однако чаще за единицу измерения массы атомов и молекул принимают **атомную единицу массы (а.е.м.)**, равную  $1/12$  массы изотопа углерода <sup>12</sup>C. Масса 1 а.е.м. =  $1,66057 \cdot 10^{-24}$  г.

На практике, как правило, пользуются **относительной атомной массой (A<sub>r</sub>)** химического элемента, для нахождения которой абсолютную атомную массу атома делят на атомную единицу массы. Например, относительная атомная масса фтора равна

$$A_r(F) = \frac{3,15481 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 18,9984.$$

Именно это значение атомной массы для фтора указано в Периодической системе элементов.

Число атомов и молекул в образцах веществ очень велико, поэтому при характеристике количества вещества используют специальную единицу измерения – **моль**: это такое количество вещества, которое содержит столько химических частиц или других структур-

ных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов), сколько атомов содержится в 12 граммах изотопа углерода  $^{12}\text{C}$

$$N = \frac{12}{12 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24}} = 6,0221 \cdot 10^{23}.$$

Физическую величину, равную числу частиц в 1 моль вещества, называют постоянной Авогадро ( $N_A$ )

$$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Количество вещества  $n$ , моль, в образце, содержащем  $N$  частиц вещества, определяют по формуле

$$n = N / N_A.$$

В 1 моль любого вещества содержится одинаковое число химических частиц, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$ . Эту величину называют **числом Авогадро**. Слово «моль» после числа не склоняется. Например, 2 моль атомов. Масса 1 моль вещества получила название **молярной массы вещества ( $M$ )**. Ее рассчитывают как отношение массы вещества к его количеству и измеряют в г/моль

$$M = \frac{m}{n}.$$

В этом случае молярная масса численно равна **относительной молекулярной массе ( $M_r$ )** данного вещества, которая является безразмерной величиной. Например,  $M_r(\text{O}_2) = 32$ ,  $M(\text{O}_2) = 32$  г/моль. Значение же молярной массы атомов вещества численно равно относительной атомной массе  $A_r$ . Например,  $A_r(\text{O}) = 16$ ,  $M(\text{O}) = 16$  г/моль.

Для газообразных веществ используется понятие **молярного объема ( $V_m$ )**, который рассчитывают как отношение объема газа  $V$  к его количеству  $n$

$$V_m = \frac{V}{n}.$$

Единица измерения молярного (мольного) объема – л/моль. Таким образом, молярный объем – это объем, который занимает 1 моль газа.

Мольный объем газообразного вещества зависит от температуры и давления и вычисляется из уравнения состояния идеального газа

$$V_m = V / n = RT / P.$$

При *нормальных условиях (н. у.)*, где

$R = 8,31$  Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная;

$$P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па (1 атм; 760 мм рт. ст.);}$$

$$T = 273 \text{ К (0 °С);}$$

$$V_{m(\text{н. у.})} = 8,31441 \cdot 273 / (1,01325 \cdot 10^5) = 22,401 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль.}$$

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль.}$$

Для количественных расчетов кроме понятия моль используют понятие эквивалента.

Количество элемента или вещества, которое способно вытеснять, присоединять, замещать 1 моль водорода в кислотно-основных и обменных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных процессах, получило название *эквивалента (Э)*. Размерность эквивалента – моль эквивалент.

В XVIII веке под эквивалентами понимали «равноценные» с точки зрения участия в химической реакции массовые количества веществ. Это понятие трансформировалось с течением времени, и в настоящее время принято следующее определение эквивалента вещества.

*Химическим эквивалентом* вещества называют реальную или условную частицу вещества, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо образом эквивалентной одному иону водорода в реакциях ионного обмена или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

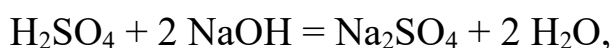
Коэффициент, показывающий, какую долю от атома, молекулы или формульной единицы составляет эквивалент, называют *фактором эквивалентности ( $f_{\text{экв}}$ )*. Величину, обратную фактору эквивалентности, называют *числом эквивалентности ( $z$ )*.

При использовании понятия эквивалента всегда следует указывать, к какой реакции он относится, поскольку эквиваленты многих веществ в различных реакциях различны.

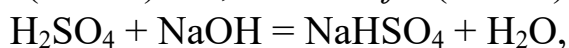
В реакциях ионного обмена:

$z$  – это число ионов водорода, замещенных на ионы металла, в одной молекуле вещества

$$z = n_{\text{H}^+}, \text{ тогда } f_{\text{экв}} = \frac{1}{z} = \frac{1}{n_{\text{H}^+}};$$



$$z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2, \quad f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2,$$

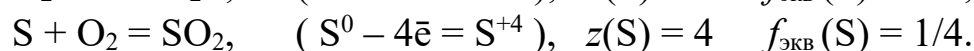
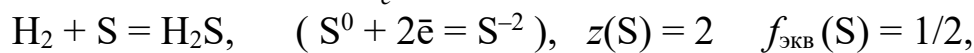


$$z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \quad f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.$$

В окислительно-восстановительных реакциях:

$z$  – это число отданных или принятых электронов в одной молекуле вещества

$$z = n_{e^-}, \text{ тогда } f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{z} = \frac{1}{n_{e^-}};$$



Факторы эквивалентности и числа эквивалентности веществ в реакциях ионного обмена при полном обмене ионов:

- для кислоты:  $z$  – это основность кислоты

$$z = n_{\text{H}^+}, \text{ тогда } f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{z} = \frac{1}{n_{\text{H}^+}};$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1, \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2, \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3;$$

- для основания:  $z$  – это число гидроксильных групп

$$z = n_{\text{OH}^-}, \text{ тогда } f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{z} = \frac{1}{n_{\text{OH}^-}};$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) = 1, \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca(OH)}_2) = 1/2, \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{Al(OH)}_3) = 1/3;$$

- для соли:  $z$  – это произведение заряда катиона и числа катионов в формульной единице соли

$$z = ab, \text{ тогда } f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{z} = \frac{1}{a \cdot b};$$

где  $a$  – заряд катиона,  $b$  – число катионов в формульной единице соли;

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaCl}) = 1, \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{CaSO}_4) = 1/2, \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6.$$

Масса 1 моль эквивалента вещества – **молярная масса эквивалента** ( $M_{\text{ЭКВ}}$ ), или эквивалентная масса, имеет размерность г/моль эквивалент.

Значение молярной массы эквивалента вещества связано с молярной массой вещества соотношением

$$M_{\text{ЭКВ}} = \frac{M}{z}, \text{ или } M_{\text{ЭКВ}} = M \cdot f_{\text{ЭКВ}},$$

где  $f_{\text{ЭКВ}}$  – фактор эквивалентности вещества в данной реакции, равный доле, которую составляет эквивалент от структурной единицы вещества;

$z$  — эквивалентное число вещества в данной реакции; величина, обратная фактору эквивалентности.

Фактор эквивалентности и число эквивалентности — величины переменные, которые зависят от природы вещества. Так, для элементов число эквивалентности есть не что иное, как валентность. Для расчета эквивалентной массы элемента используют его атомную массу.

Например,

$$M_{\text{экв}}(\text{Ca}) = 40 / 2 = 20 \text{ г/моль экв},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{O}) = 16 / 2 = 8 \text{ г/моль экв}.$$

Молярную массу эквивалента для сложных веществ рассчитывают как отношение молярной массы к числу эквивалентности. Однако число эквивалентности для различных классов веществ рассчитывают по-разному:

- для *кислоты* это количество атомов водорода кислоты, участвующих в реакции,

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль экв};$$

- для *основания* это количество гидроксидных групп основания, вступивших в реакцию,

$$M_{\text{экв}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 58 / 2 = 29 \text{ г/моль экв}.$$

Если  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCl}_{\text{недост}} = \text{CaOHCl} + \text{H}_2\text{O}$ , то число эквивалентности будет равно единице

$$M_{\text{экв}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 / 1 = 74 \text{ г/моль экв}.$$

Если химическая реакция не протекает, то при расчете учитывают все атомы водорода или гидроксильных групп;

- для *солей* это произведение заряда катиона и числа катионов в формульной единице соли

$$M_{\text{экв}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 / (3 \cdot 2) = 57 \text{ г/моль экв}.$$

Если  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}_{\text{недост}} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaCl}$ , то расчет молярной массы эквивалента

$$M_{\text{экв}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 164 / (1 \cdot 1) = 164 \text{ г/моль экв};$$

- для бинарных соединений молярная масса эквивалента представляет собой сумму эквивалентных масс элементов, входящих в его состав,

$$M_{\text{экв}}(\text{оксида}) = M_{\text{экв}}(\text{элемента}) + M_{\text{экв}}(\text{кислорода}),$$

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 8 = 9 \text{ г/моль экв},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1 + 16 = 17 \text{ г/моль экв}.$$

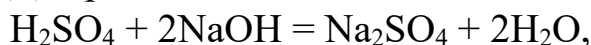
Количество моль эквивалентов ( $n_{\text{Э}}$ ) вещества связано с массой вещества ( $m$ ) формулой

$$n_{\text{Э}} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}}}.$$

Количество моль эквивалентов вещества связано с количеством вещества ( $n$ ) формулой

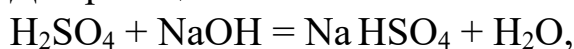
$$n_{\text{Э}} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}}}, \text{ или } n_{\text{Э}} = n z.$$

Для реакции



$$n_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) / 1/2 = 2 n(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Для реакции



$$n_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) / 1 = n(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Взаимодействие между эквивалентами веществ подчиняется **закону эквивалентов**: вещества взаимодействуют друг с другом в строго определенных эквивалентных количествах ( $n_{\text{Э}}$ ).

Для реакции с участием веществ  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  в соответствии с законом эквивалентов

$$n_{\text{Э}}(A) = n_{\text{Э}}(B) = n_{\text{Э}}(C) = n_{\text{Э}}(D),$$
$$\frac{m(A)}{M_{\text{Э}}(A)} = \frac{m(B)}{M_{\text{Э}}(B)} = \frac{m(C)}{M_{\text{Э}}(C)} = \frac{m(D)}{M_{\text{Э}}(D)},$$

где  $m(A)$ ,  $m(B)$ ,  $m(C)$  и  $m(D)$  – массы взаимодействующих веществ  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ ,  $M_{\text{Э}}(A)$ ,  $M_{\text{Э}}(B)$ ,  $M_{\text{Э}}(C)$  и  $M_{\text{Э}}(D)$  – их эквивалентные массы.

Если вещества находятся в газообразном состоянии, то для них можно использовать понятие **эквивалентного объема** ( $V_{\text{Э}}$ ), который рассчитывают как отношение молярного объема к числу эквивалентности

$$V_{\text{Э}} = \frac{V_m}{z}, \text{ или } V_{\text{Э}} = V_m f_{\text{ЭКВ}}.$$

Число эквивалентности учитывает валентность элемента и количество атомов в молекуле. Например,

$$V_{\text{Э}}(\text{O}_2) = 22,4 / (2 \cdot 2) = 5,6 \text{ л/моль экв.}$$

Для газообразных веществ количество моль эквивалентов можно выразить через эквивалентный объем

$$n_{\text{Э}} = \frac{V}{V_{\text{Э}}}.$$

Закон эквивалентов в этом случае можно записать следующим образом:

$$\frac{V(A)}{V_{\text{э}}(A)} = \frac{V(B)}{V_{\text{э}}(B)}.$$

Любое газообразное вещество характеризуется тремя основными параметрами: давлением ( $P$ ), объемом ( $V$ ) и температурой ( $T$ ). Между этими величинами экспериментально было установлено строгое соотношение (объединенный газовый закон), которым удобно пользоваться для приведения объема газа к нормальным условиям ( $T_0 = 273,15 \text{ К}$ ,  $P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ )

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0},$$

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \text{const}.$$

Значение постоянной в уравнении зависит только от количества вещества газа. Для 1 моль газа постоянную называют **универсальной газовой постоянной ( $R$ )** – это работа, которая совершается при нагревании газа на  $1^\circ\text{С}$ ,

$$P_0 V_0 = R T_0,$$

$$R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Для всех газов в любых количествах и для всех значений давления ( $P$ ), объема ( $V$ ) и температуры ( $T$ ), при которых газы можно считать идеальными, справедливо **уравнение Менделеева – Клапейрона (уравнение состояния идеального газа)**

$$PV = \frac{m}{M} RT = nRT.$$

Многие химические реакции, в том числе и газовые, проводятся при постоянных температуре и давлении. При этих условиях из уравнения Менделеева – Клапейрона следует, что в равных объемах любых газов или смеси газов при одинаковых внешних условиях (давлении и температуре) содержится одинаковое число химических частиц (молекул, атомов, ионов). Это есть не что иное, как **закон Авогадро**. Отношение числа частиц вещества ( $N$ ) к количеству вещества ( $n$ ) называют **постоянной Авогадро ( $N_A$ )** – это величина, характеризующая число частиц любого вещества в количестве 1 моль,

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}.$$

Следствие из закона Авогадро: 1 моль любого газа или смеси газов при одинаковых условиях ( $P$ ,  $T$ ) занимает один и тот же объем (следствие 1). При нормальных условиях ( $T_0 = 273,15$  К,  $P_0 = 1,013 \times 10^5$  Па) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л. Согласно следствию 2 закона Авогадро:

- *плотности идеальных газов при одинаковых условиях ( $T$ ,  $P$ ) прямо пропорциональны их молярным массам*

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n M}{V} = \frac{M}{V_m};$$

- для газов вводят понятие *относительной плотности одного газа по другому*, где  $D_A(X)$  – относительная плотность газа  $X$  по газу  $A$  при одинаковых  $P$ ,  $T$

$$D_A(X) = \frac{\rho(X)}{\rho(A)} = \frac{M(X)}{M(A)}.$$

Например:

$$D_{H_2}(CO_2) = \frac{M(CO_2)}{M(H_2)} = \frac{44}{2} = 22 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса газа ( $X$ ) может быть определена через его плотность по отношению к другому газу ( $D$ ) и молярную массу второго газа ( $A$ )

$$M(X) = D_A(X)M(A),$$

где  $D_A$  – относительная плотность газа (безразмерная величина).

Закон Авогадро дал объяснение правилу, сформулированному Гей-Люссаком, называемому **законом простых объемных соотношений**: *объемы вступающих в реакцию газов при одинаковых условиях относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа*



Этот закон используют для количественных расчетов реагентов, находящихся в газовых состояниях.

В табл. 1.3 приведены основные химические величины и их единицы измерения.

Таблица 1.3

**Величины и единицы, используемые при химических расчетах**

| Величина                         |                  | Единица                  |              |
|----------------------------------|------------------|--------------------------|--------------|
| Наименование                     | Обозначение      | Наименование             | Обозначение  |
| Относительная атомная масса      | $A_r$            | Безразмерная             | —            |
| Относительная молекулярная масса | $M_r$            | Безразмерная             | —            |
| Количество вещества              | $n$              | Моль                     | моль         |
| Эквивалент                       | Э                | Эквивалент               | экв          |
| Количество эквивалентов          | $n_{\text{э}}$   | Моль эквивалент          | моль · экв   |
| Молярная масса                   | $M$              | Грамм на моль            | г/моль       |
| Эквивалентная масса              | $M_{\text{экв}}$ | Грамм на моль эквивалент | г/моль · экв |
| Молярный объем                   | $V_m$            | Литр на моль             | л/моль       |
| Эквивалентный объем              | $V_{\text{э}}$   | Литр на моль эквивалент  | л/моль · экв |
| Относительная плотность газа     | $D$              | Безразмерная             | —            |

**Вопросы для самоконтроля**

1. Что такое атом, молекула, простое и сложное вещество?
2. В чем разница между степенью окисления и валентностью?
3. Как можно записывать химические реакции?
4. Что утверждает закон сохранения массы и энергии?
5. Что называют атомной единицей массы?
6. Дайте определения понятиям атомная масса, молярная масса.
7. Что называют эквивалентом?
8. Каким образом определяют эквивалентные массы веществ?
9. Что такое моль? Дайте определение понятию.
10. Что такое молярная масса?

11. Что такое молекулярная масса?
12. Почему молярная масса элемента постоянна, а эквивалентная масса может изменяться?
13. Может ли эквивалентная масса элемента или вещества быть больше его молярной массы? Почему?
14. Что такое молярный объем?
15. Что такое эквивалентный объем?
16. Чему равен эквивалентный объем водорода, кислорода?
17. Как определить эквивалентный объем любого газа при нормальных условиях?
18. Дайте определение закону эквивалентов.
19. Напишите математическое выражение закона эквивалентов.
20. Как используют стехиометрические коэффициенты при взаимных расчетах масс веществ, участвующих в химической реакции?

## Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 2.1. Растворы. Общая характеристика

Растворы бывают не только жидкими, но и твердыми, и газообразными. Отличительная особенность раствора в том, что они состоят из двух и более веществ, причем эти вещества настолько перемешаны, что составляют гомогенные системы. В отличие от растворов вещество в жидком состоянии содержит молекулы одного типа (дистиллированная вода – молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , толуол – молекулы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$  и т. д.).

*Раствором* называют гомогенную систему (гомогенную смесь), состоящую из двух и более компонентов, один из которых – растворитель, а остальные – растворенные вещества. Схематично состав раствора можно представить следующим образом:

$$\text{раствор (гомогенная смесь)} = \frac{\text{растворенное вещество} + \text{растворитель}}{\text{компоненты раствора}}.$$

*Растворитель* – вещество, которое находится в таком же агрегатном состоянии, что и раствор.

Если оба компонента в чистом виде находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считают то вещество, которого в растворе больше. Для растворов электролитов растворителем всегда будет вода, даже если ее и очень мало.

В зависимости от агрегатного состояния растворителя растворы могут быть *газообразными* (воздух), *жидкими* (растворы солей в воде), *твердыми* (сплавы металлов). Типы растворов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

### Типы растворов

| Раствор      | Компонент раствора<br>(агрегатное состояние) |                         | Пример раствора                     |
|--------------|----------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
|              | Растворитель                                 | Растворимое<br>вещество |                                     |
| Газообразный | Газ                                          | Газ                     | Воздух                              |
| Жидкий       | Жидкость                                     | Газ                     | Кислород в воде,<br>соляная кислота |
|              | Жидкость                                     | Жидкость                | Спирт в воде                        |
|              | Жидкость                                     | Твердое                 | Соль в воде                         |
| Твердый      | Твердый                                      | Газ                     | Раствор водорода в платине          |
|              | Твердый                                      | Жидкость                | Ртуть в серебре (амальгама)         |
|              | Твердый                                      | Твердое                 | Серебро в золоте                    |

Газовые растворы обычно называют *газовыми смесями*.

Если оба вещества – жидкости, то раствором выступает та жидкость, которой больше.

Твердые растворы бывают двух типов: растворы внедрения и растворы замещения. Твердые растворы внедрения образуются в том случае, когда молекул растворенного вещества в два и более раза больше, чем молекул растворителя. В этом случае молекулы внедряются в кристаллическую решетку растворителя и занимают место в пространстве между узлами решетки. Пример раствора внедрения – раствор водорода в платине. В растворах замещения атомы растворенного вещества замещают часть атомов растворителя в узлах решетки. Такие растворы образуются в случае, когда размеры атомов растворителя и вещества близки. Пример – раствор серебра в золоте.

В первом случае, когда растворителем является жидкость, в среде которой растворенное вещество «раздробляется» до молекул (или атомов) и распределяется в ней в виде нейтральных частиц, образуются растворы неэлектролитов. Вещества, не диссоциирующие на ионы под действием растворителя, называют *неэлектролитами*. К ним относят большое число органических соединений, содержащих неполярные или слабополярные молекулы (сахар, крахмал, глюкоза). Растворы неэлектролитов не проводят электрический ток. Примером раствора неэлектролита может быть раствор сахара в воде.

Во втором случае, когда в жидком растворителе, например в воде, растворенное вещество кроме обычного растворения еще и распадается (диссоциирует) на ионы, которые распределяются в среде растворителя, образуются растворы *электролитов*. Примером такого раствора электролита может быть раствор поваренной соли (NaCl) в воде.

Растворы электролитов проводят электрический ток, их называют проводниками второго рода, так как они обладают ионной проводимостью. Электролиты – вещества с ионной связью и сильно полярными ковалентными связями.

## 2.2. Растворение и факторы, влияющие на растворимость

*Растворение* – это физико-химический процесс образования раствора, завершающийся равномерным распределением частиц одного вещества между частицами другого и сопровождающийся тепловыми эффектами.

Способность вещества растворяться в том или ином растворителе при данной температуре с образованием однородной системы получила название *растворимости*. Абсолютно нерастворимых веществ не существует. Если растворимость вещества очень мала, то считают, что данное вещество в данном растворителе нерастворимо. Мерой растворимости служит состав (концентрация) насыщенного раствора. Растворимость веществ зависит от природы вещества и растворителя, температуры и давления (для газов), присутствия в растворителе посторонних веществ.

Различают:

- неограниченную растворимость (вода – спирт, жидкие KCl – KBr);
- ограниченную растворимость (вода – эфир, жидкие LiCl – KCl);
- практическое отсутствие растворимости (вода – керосин, жидкие LiF – CsCl).

Вещества не могут растворяться в воде бесконечно. Для каждого вещества при определенных условиях наступает такое равновесное состояние системы вода – вещество, когда вещество больше не растворяется в воде. Мера растворимости – концентрация вещества (его содержание) в насыщенном растворе.

Растворы бывают насыщенные, пересыщенные и ненасыщенные. *Насыщенным* называют раствор, который находится в равновесии с растворяемым веществом. В насыщенном растворе содержится предельное при данных условиях количество растворенного вещества. Раствор называют *пересыщенным*, если в нем содержится растворенного вещества больше, чем рассчитано по растворимости. Раствор, содержащий вещества меньше, чем определено по растворимости, называют *ненасыщенным*. При изменении условий растворения ненасыщенный раствор легко можно превратить в насыщенный, и наоборот – от ненасыщенного раствора можно перейти к насыщенному.

На практике растворимость вещества выражается величиной, называемой *коэффициентом растворимости*. Коэффициент растворимости показывает массу вещества, насыщаемую при данной температуре, в 100 граммах растворителя.

Растворимость некоторых веществ в воде представлена в табл. 2.2.

Таблица 2.2

### Растворимость веществ при разных температурах

| Вещество                                        | Растворимость: масса вещества, г, в 100 г воды при температуре, °С |       |        |        |        |       |       |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
|                                                 | 0                                                                  | 10    | 20     | 40     | 60     | 80    | 100   |
| SO <sub>2</sub>                                 | 22,83                                                              | 16,21 | 11,29  | 5,41   | 3,20   | 2,1   | –     |
| NH <sub>3</sub>                                 | 89,70                                                              | 68,30 | 52,90  | 31,60  | 16,80  | 6,5   | 0     |
| CuSO <sub>4</sub>                               | 14,30                                                              | 17,40 | 20,70  | 28,50  | 40,00  | 55,0  | 75,4  |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 7,35                                                               | 9,22  | 11,11  | 14,76  | 18,17  | 21,4  | 24,1  |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 31,20                                                              | 33,50 | 36,40  | 45,70  | 59,20  | 73,1  | 89,0  |
| NaCl                                            | 35,70                                                              | 35,80 | 36,00  | 36,60  | 37,30  | 38,4  | 39,8  |
| NH <sub>4</sub> Cl                              | 29,40                                                              | 33,30 | 37,20  | 45,20  | 55,20  | 65,6  | 77,3  |
| KNO <sub>3</sub>                                | 13,30                                                              | 20,90 | 31,60  | 63,90  | 110,00 | 169,0 | 243,0 |
| KNO <sub>2</sub>                                | 278,80                                                             | –     | 298,40 | 334,90 | 350,00 | 376,0 | 412,9 |

В зависимости от способности растворяться в воде вещества делятся на *хорошо растворимые* [Р], *малорастворимые* [М] и практически *нерастворимые* [Н] (табл. П1). Примеры практически нерастворимых веществ – благородные газы, золото; малорастворимых – оксид азота (II), азот, кислород, гидроксиды кальция и магния; хорошо растворимых – серная кислота, многие соли, аммиак, хлороводород.

На практике для качественной оценки растворимости веществ используют следующий критерий:

а) растворимое вещество [Р] – в 100 г воды растворяется более 10 г вещества;

б) малорастворимое вещество [М] – в 100 г воды растворяется меньше 1 г вещества;

в) практически нерастворимое вещество [Н] – в 100 г воды растворяется менее 0,001 г вещества.

Растворение вещества в растворителе характеризуется **теплотой растворения** – это тепловой эффект растворения 1 моль вещества при постоянном давлении в определенном количестве растворителя (как правило, бесконечно большом). В общем случае теплота растворения твердого вещества в жидкости может быть представлена суммой нескольких слагаемых, связанных с затратами энергии на разрушение кристаллической решетки твердого вещества, разрыв связей между молекулами растворителя, распределение частиц растворяемого вещества среди молекул растворителя, а также связанных с взаимодействием частиц растворенного вещества с молекулами растворителя и образованием новых связей между ними. При соизмеримых соотношениях растворенного вещества и растворителя теплота растворения зависит от концентрации раствора.

Процесс растворения протекает в две стадии. На *первой стадии* происходит разрушение агрегатного состояния растворенного вещества и затрачивается энергия. Энтальпия первой стадии процесса растворения имеет положительное значение.

$$\Delta H_I > 0.$$

На *второй стадии* процесса растворения происходит образование сольватов (в частном случае гидратов), т. е. группировок, состоящих из молекул (ионов) растворенного вещества, окруженных молекулами растворителя. Процесс сольватации сопровождается выделением теплоты. Энтальпия второй стадии процесса растворения имеет отрицательное значение

$$\Delta H_{II} < 0.$$

Энергию, выделенную за счет образования новых связей между 1 моль частиц растворенного вещества и растворителя при постоянном давлении, называют **теплотой сольватации**; это составная часть **теплоты растворения**.

Если в качестве растворителя используется вода, то такой процесс называют *гидратацией*. При гидратации молекулы воды не распадаются на ионы. Гидратация обусловлена межмолекулярным взаимодействием и образованием связей по донорно-акцепторному механизму. Энергия, выделенная за счет образования новых связей между 1 моль частиц растворенного вещества и водой при постоянном давлении, получила название *теплоты гидратации*; это частный случай теплоты сольватации.

Образующиеся в результате гидратации соединения частиц растворенного вещества с молекулами воды получили название *гидраты*. Некоторые гидраты легко обнаружить по изменению цвета. Например, безводная соль сульфата меди белого цвета, а при растворении в воде она образует раствор синего цвета. Иногда гидратная вода настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении его из раствора входит в состав его кристаллов. Кристаллические вещества, содержащие в своем составе воду, называют *кристаллогидратами* (например, кристаллогидрат сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

В целом процесс растворения будет эндотермическим (раствор будет охлаждаться), если на разрушение агрегатного состояния растворенного вещества тратится больше энергии, чем ее выделяется в процессе сольватации. Такой эндоэффект ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ) наблюдается при растворении твердых веществ. Например, растворение в воде  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  приводит к сильному охлаждению раствора. И наоборот, если растворяются газы или жидкости в жидких растворителях, то в процессе сольватации выделяется значительно больше энергии, чем ее было затрачено на первой стадии процесса ( $\Delta H_{\text{II}} > \Delta H_{\text{I}}$ ), и раствор сильно нагревается. Этот тепловой эффект процесса растворения называют экзоэффектом ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ).

На процесс растворения влияют следующие основные факторы: природа растворенного вещества и растворителя, их агрегатное состояние, температура, давление, наличие в растворе посторонних веществ и т. д.

### **1. Природа растворенного вещества и растворителя**

Существует классическое правило «подобное растворяется в подобном». Полярные вещества (ионные соединения и соединения с полярной ковалентной связью) лучше растворяются в полярном раство-

рителе. Для растворения неполярных веществ необходимо применять неполярные соединения.

## 2. Температура и давление

О влиянии температуры на растворимость можно говорить только в общих чертах, так как это процесс неоднозначный. Как правило, повышение температуры увеличивает растворимость тех веществ, процесс растворимости которых эндотермичный, т. е. идет с поглощением теплоты ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ). При повышении температуры растворимость большинства твердых веществ, как правило, увеличивается. Растворимость газов при повышении температуры уменьшается, но увеличивается при повышении давления.

Рассмотрим несколько частных случаев.

### 1. Растворимость твердых веществ в жидкостях.

С повышением температуры растворимость твердых веществ увеличивается, на разрушение кристаллической решетки твердого тела расходуется энергии больше, чем ее выделяется при сольватации (гидратации),

$$\Delta H_I > \Delta H_{II}.$$

Однако степень зависимости растворимости от температуры различна (см. табл. 2.2). В некоторых случаях кривая растворимости может проходить через своеобразный максимум. Примером может служить растворимость сульфата натрия в воде.

### 2. Растворимость газов.

При повышении температуры растворимость газа в жидком растворителе уменьшается, так как в данном случае процесс растворения экзотермический, он сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ). По принципу Ле Шателье равновесие в данном случае смещается влево, и концентрация газа в растворе уменьшается. Поэтому, например, на стенках стакана воды, принесенного с улицы в теплое помещение, появляются пузырьки воздуха: из-за уменьшения растворимости газа (воздуха) при повышении температуры.

Растворимость газов в жидкостях различна. Некоторые газы малорастворимы в воде (азот, водород), растворимость других газов, наоборот, велика. Значительную растворимость аммиака в воде можно объяснить его химическим взаимодействием с водой.

На растворимость газов сильно влияет давление. Зависимость растворимости газов от давления выражается законами Дж. Генри и Дж. Дальтона.

*А. Масса газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, пропорциональна давлению, которое газ производит на жидкость.*

По-другому закон Генри можно сформулировать следующим образом: равновесная концентрация малорастворимого газа в растворе при постоянной температуре прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором

$$c = kP,$$

где  $c$  – концентрация газа (моль/л);  $P$  – парциальное давление газа (Па);  $k$  – постоянная, называемая константой Генри (моль · л<sup>-1</sup> · Па<sup>-1</sup>).

*Б. Объем газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, не зависит от давления.*

Например, при 20 °С и 1 атм в 100 г воды растворяется 0,17 г диоксида углерода. При увеличении давления в два раза масса растворяющегося газа тоже увеличивается в два раза и будет равной 0,34 г. В то же время объем газа не изменяется.

*В. При растворении смеси газов растворимость каждой составной части пропорциональна своему парциальному давлению (той части общего давления в газовой смеси, которая обусловлена данным газом).*

Тогда общее давление газов равно сумме всех парциальных давлений (закон Генри – Дальтона)

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n.$$

Следует отметить, что эти законы имеют ограничения. Они справедливы только для сравнительно разбавленных растворов, невысоких давлений и при отсутствии химического взаимодействия между молекулами газа и растворителя. Газы, вступающие в химическое взаимодействие с водой, этим законам не подчиняются.

Растворение газов в жидкости обычно идет с выделением тепла, т. е. представляет собой экзотермический процесс, поэтому при повышении температуры растворимость газов уменьшается. При кипячении газ практически полностью удаляется из раствора. Исключение составляют растворы, в которых газы образуют прочные соединения с растворителем (например, раствор HCl в H<sub>2</sub>O).

Растворение газов в жидких металлах, как правило, представляет собой эндотермический процесс. Поэтому при увеличении температуры растворимость их в жидких металлах увеличивается. Этим объясняется появление газовых пузырей при кристаллизации сталей и других металлических расплавов. На растворимость газов влияет наличие в растворителе других веществ. Так, например, добавление соли к воде приводит к уменьшению растворимости газа. Этот процесс называется *высаливанием*, а сам эффект носит название *высаливающего действия*.

### *3. Растворимость жидкостей в жидкостях.*

Интервал растворимости жидкостей в жидких растворителях значительный. Одни из них смешиваются в любых отношениях (например, вода и спирт). Вторые растворяются друг в друге до определенного предела. Так, если смешать эфир с водой, то образуются два слоя: верхний слой представляет собой насыщенный раствор воды в эфире, а нижний – насыщенный раствор эфира в воде. С увеличением температуры частичная растворимость двух жидкостей друг в друге, как правило, возрастает.

### **3. Присутствие посторонних веществ**

Как правило, посторонние вещества своим присутствием в растворе уменьшают растворимость данного вещества. Уменьшение растворимости вещества в присутствии солей обычно называют высаливанием. Так же происходит уменьшение растворимости малорастворимых электролитов, если ввести в их насыщенный раствор одноименные ионы.

На скорость процесса растворения влияют *степень диффузии* растворяемого вещества в среду растворителя (необходимо применение перемешивания) и *дисперсность* (степень измельчения) твердого вещества.

## **2.3. Способы выражения концентрации растворов**

Важная характеристика любого раствора – относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя, которое называют концентрацией. Количественно концентрация может выражаться разными способами: отношением масс, объемов, числа молей, отношением массы к объему и, наоборот, числа молей к массе или объ-

ему и т. д. Одни способы выражения концентрации относят к так называемым массовым способам, а другие – к объемным. На практике используют более десятка способов выражения концентрации.

Количественный состав раствора чаще всего выражают с помощью понятия **концентрации**, под которым понимают содержание растворенного вещества (в определенных единицах) в единице массы или объема.

Для количественной характеристики растворов используют массовую долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и другие.

**Массовая доля ( $\omega$ )** – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора, которая складывается из масс растворенного вещества и массы растворителя,

$$\omega = \frac{m_{p.в.}}{m_{p.в.} + m_{p-ля}} \cdot 100\%.$$

Массовую долю выражают в долях единицы или процентах (например,  $\omega = 0,01$  или  $\omega = 1\%$ ).

**Молярная доля ( $N$ )** – это отношение количества молей растворенного вещества к общему количеству вещества в растворе, которая складывается из количества молей растворенного вещества и растворителя,

$$N = \frac{n_{p.в.}}{n_{p.в.} + n_{p-ля}} \cdot 100\%.$$

Молярную долю выражают в долях единицы или процентах (например,  $N = 0,03$  или  $N = 3\%$ ).

**Молярная концентрация ( $C_m$ )** – это содержание числа молей растворенного вещества в 1 л раствора

$$C_m = \frac{n_{p.в.}}{V}.$$

Молярную концентрацию выражают в моль/л. Эта размерность обозначается М, например 0,1 М раствора КОН.

**Молярная концентрация эквивалента** (или нормальная концентрация) ( $C_n$ ) показывает содержание числа молей эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора

$$C_n = \frac{n_{э.p.в.}}{V}.$$

Как следует из формулы, молярная концентрация эквивалента выражается в моль экв/л. Эта размерность может обозначаться н., например 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Моляльная концентрация** ( $C_m$ ) показывает содержание числа моль растворенного вещества в 1 кг растворителя

$$C_m = \frac{n_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-ля}}}$$

Моляльную концентрацию выражают в моль/кг растворителя.

**Титр** ( $T$ ) – это содержание массы растворенного вещества в 1 мл раствора

$$T = \frac{m_{\text{р.в.}}}{V}$$

Титр выражают в г/мл раствора.

Растворы с высоким содержанием растворенного вещества называют *концентрированными*, а с низким содержанием – *разбавленными*. В последних частицы растворенного вещества практически не взаимодействуют друг с другом (табл. П2).

## 2.4. Коллигативные свойства растворов

Свойства растворов, которые зависят от концентрации и не зависят от природы растворенных веществ, называют *коллигативными*.

К коллигативным свойствам относят: *понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и осмотическое давление*.

Растворы, в которых не происходят химические реакции между компонентами, а силы взаимодействия между компонентами одинаковы, называют *идеальными*. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются разбавленные растворы неэлектролитов.

*Неэлектролитами* называют вещества, растворы которых не проводят электрический ток. Вещества-неэлектролиты при растворении распадаются на молекулы, которые и распределяются в среде растворителя. Примером раствора неэлектролита может служить раствор сахара или глюкозы в чистой воде. Свойства растворов отличаются от свойств чистых растворителей.

### **Осмоз. Осмотическое давление**

Слово «осмос» в переводе с греческого означает толчок, давление. **Осмоз** – это самопроизвольный переход вещества или растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану), разделяющую два раствора с различной концентрацией или чистый растворитель и раствор.

Особенность любого раствора – его стремление к выравниванию концентраций. Так, если в стакан с концентрированным раствором сахара осторожно влить порцию воды, то молекулы воды начнут диффундировать в раствор сахара, а молекулы сахара – в водную среду, и этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока концентрация сахара не станет одинаковой во всем объеме жидкости. Явление диффузии в растворах напоминает в общих чертах диффузию в газах. Это сходство использовано голландским физикохимиком Я. Вант-Гоффом при формулировке закона, известного под названием закона Вант-Гоффа.

В стакан, разделенный пополам полупроницаемой перегородкой, нальем равное количество воды. В левой половине стакана растворим одну чайную ложку сахара, а в правой – две ложки сахара. Получим два раствора с разной концентрацией. Второй раствор более концентрирован, чем первый ( $C_2 > C_1$ ) (рис. 2.1).

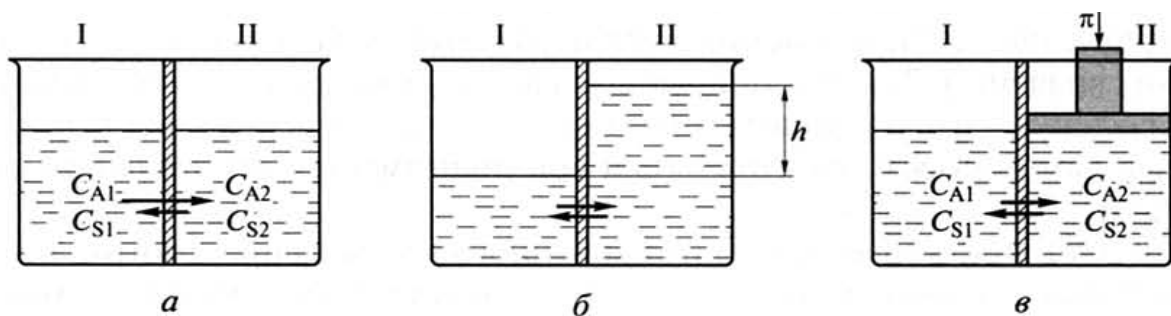


Рис. 2.1. Возникновение осмотического давления

*а – состояние системы до начала перехода растворителя; б – состояние системы после того, как столб раствора высотой  $h$  уравновесил движущую силу осмоса; в – движущая сила осмоса уравновешена внешним давлением  $P$*

Через некоторое время заметим, что столбик второго раствора поднимается, а столбик первого опускается. Причина этого явления – осмос, т. е. переход молекул воды из первого раствора через полупро-

нищаемую перегородку в среду второго раствора. Процесс осмоса заканчивается, когда концентрации растворов сахара в обеих частях стакана становятся равными ( $C_1 = C_2$ ).

Явление осмоса можно избежать, если к поверхности второго раствора приложить усилие  $P$ , равное силе, вызывающей осмос. Это усилие обозначим  $P_{\text{осм}}$  и назовем осмотическим давлением. Осмотическое давление представляет собой избыточное гидростатическое давление раствора, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану). *По закону Вант-Гоффа осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре в газообразном состоянии занимало объем, равный объему раствора.*

Осмотическое давление не зависит от природы растворителя и растворенного вещества, оно пропорционально молярной концентрации раствора ( $C_m$ ) и температуре ( $T$ ).

Математически закон Вант-Гоффа выражают уравнением

$$P_{\text{осм}} = C_m RT,$$

где  $C_m$  – молярная концентрация раствора;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}}.$$

Единица измерения осмотического давления – атмосфера (или Паскаль,  $1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$ ).

Если к системе раствор – мембрана – растворитель приложить внешнее давление больше осмотического, то растворитель (вода) будет продавливаться через мембрану из раствора в объем чистого растворителя, оставляя за мембраной растворенные вещества. Такой метод используют для очистки воды от растворенных в ней веществ органического и неорганического происхождения.

**Задача.** Рассчитать величину осмотического давления  $0,1 \text{ М}$  раствора глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  при температуре  $25^\circ\text{C}$

$$P_{\text{осм}} = 0,1 \cdot 0,082(273 + 25) = 0,1 \cdot 0,082 \cdot 298 = 2,44 \text{ атм}.$$

Этот расчет показывает, что осмотическое давление достигает значительных величин.

### ***Давление пара над раствором***

В закрытых емкостях давление насыщенного пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем. Насыщенным называют пар, находящийся в равновесии с жидкостью, из которой он образован. У каждой жидкости при данной температуре своя величина давления пара. Она зависит от числа молекул, испаряющихся с поверхности за единицу времени. В растворе часть поверхности жидкости занята молекулами растворенного вещества, поэтому число испаряющихся за единицу времени молекул с поверхности раствора меньше, чем с поверхности чистого растворителя. Следовательно, при данной температуре давление пара над чистым растворителем  $P_0$  всегда больше, чем над раствором  $P$ . Французский химик Ф. Рауль в 1887 году установил зависимость между давлением насыщенного пара и концентрацией раствора. Согласно ***первому закону Рауля*** *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества.*

Математически закон записывают в виде следующего уравнения

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0}, \quad \text{или} \quad \frac{\Delta P}{P_0} = N,$$

где  $P_0$  и  $P$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем и раствором соответственно;  $\Delta P = P_0 - P$  – понижение давления пара над раствором;  $N$  – мольная доля растворенного вещества;  $n_0$  и  $n$  – количество растворенного вещества и растворителя соответственно.

### ***Температура замерзания и температура кипения раствора***

Любое жидкое вещество закипает тогда, когда давление его пара становится равным атмосферному. Так как давление пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем, то раствор, следовательно, должен кипеть при более высокой температуре, чем чистый растворитель (рис. 2.2)

$$T_{\text{кип (р-ра)}} > T_{\text{кип (р-ля)}}.$$

Метод изучения свойств жидких растворов на основе измерения повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя получил название ***эбуллиоскопия***.

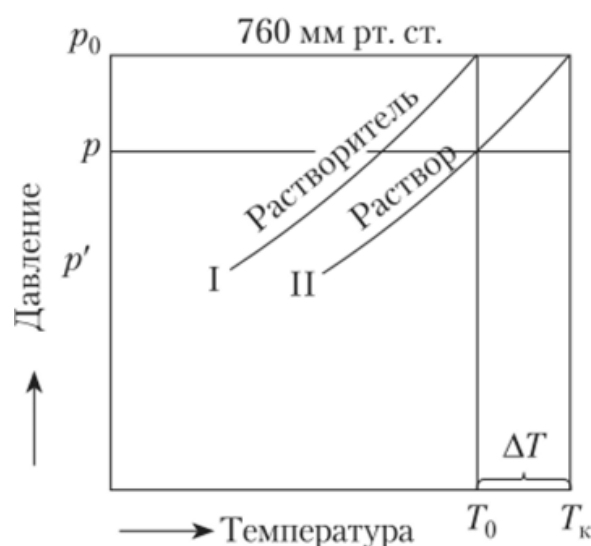


Рис. 2.2. Зависимость понижения давления пара с повышением температуры кипения

По аналогичной причине температура замерзания раствора всегда ниже температуры замерзания чистого растворителя. Раствор замерзает, когда давление водяного пара над раствором становится равным давлению пара твердого растворителя (рис. 2.3).

Метод изучения свойств жидких растворов на основе измерения понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя называют **криоскопия**.

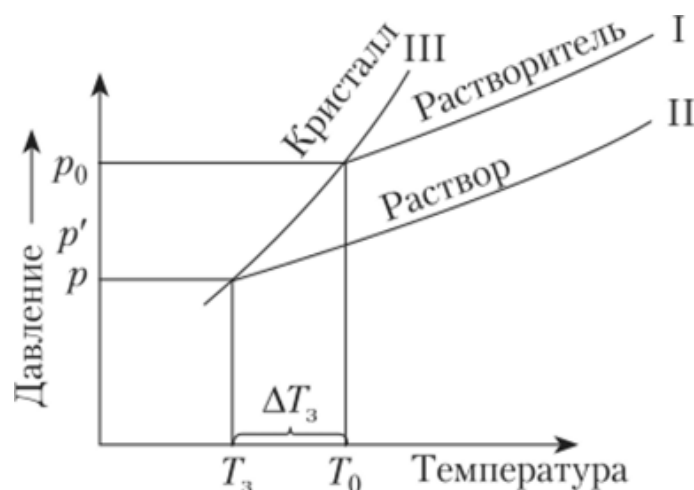


Рис. 2.3. Зависимость понижения давления пара с понижением температуры замерзания

Экспериментальные данные показывают, что величина повышения температуры кипения и величина понижения температуры замерзания зависят от концентрации раствора. **По второму закону Рауля** повышение температуры кипения ( $\Delta t_{\text{кип}}$ ) и понижение температуры замерзания ( $\Delta t_{\text{зам}}$ ) раствора прямо пропорциональны моляльной концентрации раствора.

Математически закон записывают с помощью следующих формул:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} C_m; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} C_m,$$

где  $C_m$  – моляльная концентрация раствора;  $K_{\text{эб}}$  и  $K_{\text{кр}}$  – эбулиоскопическая и криоскопическая константы растворителя соответственно (от лат. *ebullia* – вскипать, от греч. *kryos* – холод).

Эти константы показывают, на сколько градусов повысится температура кипения или понизится температура замерзания, если в 1000 г растворителя растворен 1 моль любого вещества. Следовательно, константы  $K_{\text{эб}}$  и  $K_{\text{кр}}$  характеризуют растворитель.

В табл. 2.3 даны значения этих констант для некоторых растворителей.

Таблица 2.3

**Значения эбулиоскопических и криоскопических констант  
некоторых веществ**

| Растворитель     | Значение, °С    |                 |
|------------------|-----------------|-----------------|
|                  | $K_{\text{эб}}$ | $K_{\text{кр}}$ |
| Вода             | 0,52            | 1,86            |
| Уксусная кислота | 3,10            | 3,90            |
| Бензол           | 2,64            | 5,10            |
| Хлороформ        | 3,80            | 4,90            |
| Этиловый спирт   | 1,16            | –               |
| Диэтиловый эфир  | 2,57            | –               |

Моляльную концентрацию раствора ( $C_m$ ) легко вычислить, если известны масса растворенного вещества ( $m_{\text{р.в}}$ ) и масса растворителя ( $m_{\text{р-ля}}$ ). Формула для расчета моляльной концентрации имеет вид

$$C_m = \frac{1000m_{\text{р.в.}}}{Mm_{\text{р-ля}}}.$$

где  $M$  – молекулярная масса растворенного вещества.

В конечном итоге второй закон Рауля математически записывают следующим образом:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \frac{1000m_{\text{р.в.}}}{Mm_{\text{р-ля}}},$$

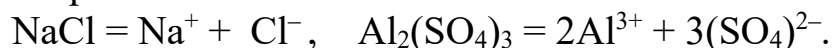
$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \frac{1000m_{\text{р.в.}}}{Mm_{\text{р-ля}}}.$$

Используя второй закон Рауля, можно экспериментально определить молекулярную массу растворенного вещества.

## 2.5. Электролиты и электролитическая диссоциация

В зависимости от того, какими частицами являются компоненты раствора: электронейтральными или заряженными, их подразделяют на молекулярные (растворы *неэлектролитов*) и ионные (растворы *электролитов*).

Главная особенность растворов электролитов – способность проводить электрический ток. Это свидетельствует о том, что электролиты в процессе растворения диссоциируют (распадаются) на ионы. Например:



Процесс диссоциации приводит к тому, что число частиц в растворах электролитов больше, чем число молекул в растворе неэлектролита такой же концентрации.

Законы Рауля и Вант-Гоффа соблюдаются лишь в разбавленных растворах неэлектролитов. По мере повышения концентрации растворенного вещества возрастают отклонения от законов идеальных растворов, однако эти законы можно использовать и для реальных растворов, введя поправку на неидеальность, которую называют изотоническим коэффициентом ( $i$ ) (коэффициентом Вант-Гоффа).

**Изотонический коэффициент ( $i$ )** – это число, показывающее, во сколько раз общее количество частиц (молекул и ионов) в растворе электролита больше числа растворенных молекул.

Для растворов неэлектролитов изотонический коэффициент равен единице. Для электролитов  $1 < i \leq n$ . Здесь  $n$  – число ионов, на ко-

торое распадается молекула электролита. Например, для NaCl  $n = 2$ , а для  $Al_2(SO_4)_3$   $n = 5$ .

Для того чтобы применить законы Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов, необходимо в их математические выражения добавить изотонический коэффициент ( $i$ ).

Закон Вант-Гоффа для электролитов

$$P_{\text{осм}} = iC_M RT.$$

Первый закон Рауля для электролитов

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{i \cdot n}{i \cdot n + n_0}.$$

Второй закон Рауля для электролитов

$$\Delta t_{\text{кип}} = iK_{\text{эб}} \frac{1000m_{\text{р.в}}}{Mm_{\text{р-ля}}}, \quad \Delta t_{\text{зам}} = iK_{\text{кр}} \frac{1000m_{\text{р.в}}}{Mm_{\text{р-ля}}}.$$

Распад молекул электролита на ионы в процессе растворения называют **электролитической диссоциацией**. Основы теории электролитической диссоциации разработаны шведским ученым С. Аррениусом (1887). Согласно этой теории диссоциация электролита на ионы протекает при участии полярных молекул растворителя.

Рассмотрим процесс диссоциации хлорида натрия (рис. 2.4). В узлах кристаллической решетки хлорида натрия расположены ионы натрия и ионы хлора. Полярные молекулы воды своими отрицательными полюсами притягиваются к ионам натрия, а положительными полюсами – к ионам хлора и вырывают их из кристаллической решетки. Под действием полярных молекул воды ионы натрия и хлора переходят в раствор. Перешедшие в раствор ионы натрия и ионы хлора гидратированы, т. е. связаны с молекулами воды.

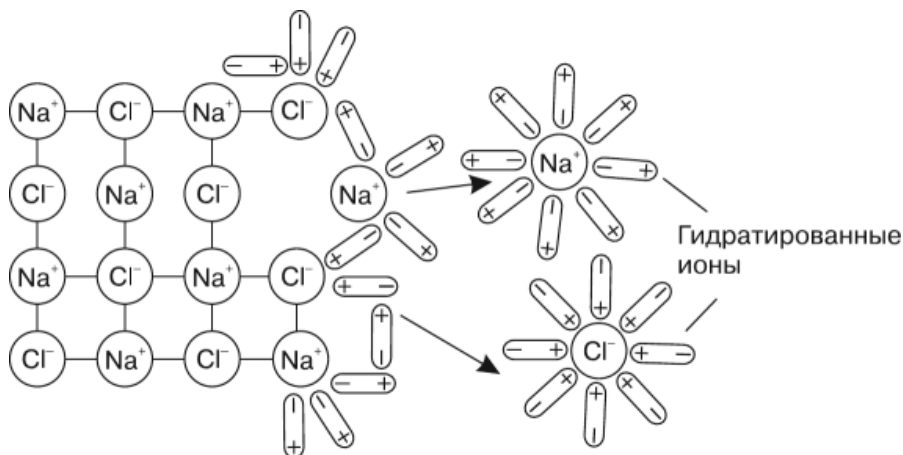


Рис. 2.4. Схема процесса растворения поваренной соли

Диссоциации подвергаются не только вещества с ионной связью, но и молекулы с ковалентной полярной связью, например молекулы HCl и HBr. Под действием дипольных молекул воды общая электронная пара между водородом и хлором в молекуле HCl переходит к атому хлора и полярная ковалентная связь переходит в ионную. В итоге молекула HCl распадается на два гидратированных иона (рис. 2.5).

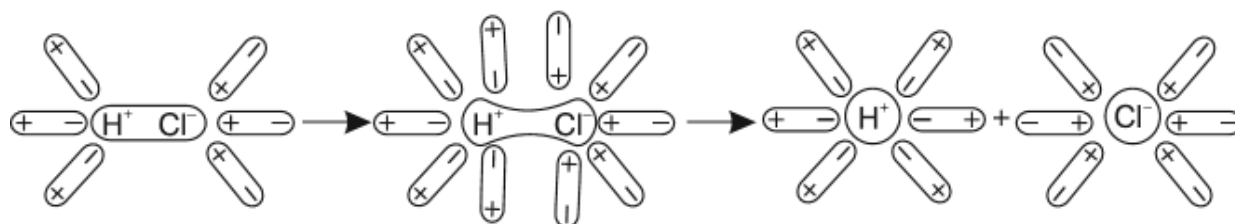


Рис. 2.5. Схема диссоциации молекулы HCl на ионы

Различные электролиты диссоциируют в различной степени, что зависит от природы электролита, его концентрации, природы растворителя и температуры. Важнейшее понятие теории электролитической диссоциации – понятие о степени диссоциации.

**Степенью электролитической диссоциации ( $\alpha$ )** называют число, показывающее, какая часть молекул электролита находится в растворе в виде ионов. Определяют ее отношением числа молекул, распавшихся на ионы ( $N_{\text{дисс}}$ ), к общему числу растворенных молекул электролита ( $N_{\text{общ}}$ )

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_{\text{общ}}}.$$

Обычно  $\alpha$  выражают в долях единицы или процентах.

По величине степени диссоциации электролиты делят на три группы.

1. **Сильные электролиты:**  $\alpha > 33 \%$ . Примеры сильных электролитов: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaOH, KOH; соли типа NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> и др.

2. **Электролиты средней силы:**  $3 \% < \alpha < 33 \%$ . К ним относят, например: H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HF.

3. **Слабые электролиты:**  $\alpha < 3 \%$ . В эту группу электролитов входят NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>COOH, HCN, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и др.

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации раствора и температуры. При разбавлении раствора степень диссоциации увеличивается. На практике степень диссоциации определяют путем измерения электропроводности раствора электролита.

Степень диссоциации влияет на величину изотонического коэффициента ( $i$ ) (коэффициента Вант-Гоффа). Между степенью диссоциации ( $\alpha$ ) и изотоническим коэффициентом ( $i$ ) существует зависимость

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

По этой формуле можно вычислить степень диссоциации электролита, если известно значение изотонического коэффициента ( $i$ ).

**Слабые электролиты** – это вещества, которые при растворении или в расплавленном состоянии мало диссоциируют на ионы и плохо проводят электрический ток. К слабым электролитам относят электролиты, для которых степень диссоциации в растворе с концентрацией 0,1 моль/л меньше 3 %. К ним относят ряд неорганических кислот:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; большинство органических кислот, амфотерные гидроксиды, воду.

Электролитическая диссоциация – обратимый равновесный процесс, в котором скорости прямой и обратной реакции равны, поэтому процесс электролитической диссоциации растворов слабых электролитов характеризуется не только степенью диссоциации, но и константой диссоциации. Диссоциация слабого электролита ( $AB$ ) может быть записана уравнением



Константа диссоциации, согласно закону действующих масс, равна

$$K_d = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}.$$

Например, для  $\text{CH}_3\text{COOH}$



$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

Таким образом, константа химического равновесия, характеризующая процесс электролитической диссоциации, – это **константа электролитической диссоциации**.

Как и степень диссоциации, константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но в

отличие от степени диссоциации константа диссоциации не зависит от концентрации раствора (для разбавленных растворов), поэтому она является более универсальной характеристикой электролита, чем степень диссоциации.

Между константой диссоциации ( $K_d$ ), степенью диссоциации ( $\alpha$ ) и концентрацией раствора электролита ( $C$ ) существует определенная зависимость, выражаемая *законом разбавления Оствальда*,

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}.$$

Для очень слабых электролитов, когда степень диссоциации ничтожно мала, например  $\alpha = 0,01$ , т. е. 1 %, величину  $1 - \alpha$ , стоящую в знаменателе закона разбавления Оствальда, можно принять равной единице, формула этого закона упрощается

$$K_d = C\alpha^2, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$$

По закону разбавления Оствальда степень диссоциации слабого электролита увеличивается с уменьшением концентрации раствора.

Концентрация ионов при диссоциации слабого электролита определяется по формуле

$$C_{\text{иона}} = C\alpha v$$

где  $v$  – число ионов данного вида, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита;  $C$  – молярная концентрация электролита.

Вещества, для которых значение степени электролитической диссоциации в растворе с концентрацией 0,1 моль/л лежит в диапазоне от 3 до 33 %, считают *электролитами средней силы*.

Для характеристики растворов электролитов средней силы точной теории нет, поэтому данную группу электролитов описывают приближенными методами или их характеризуют в пределах допустимой ошибки либо по теории слабых электролитов, если они ближе к этой группе веществ, или по теории сильных электролитов, если их степень диссоциации ближе к степени диссоциации сильных электролитов.

**Сильными электролитами** называют вещества, которые при растворении или в расплавленном состоянии полностью или почти полностью диссоциируют на ионы. Сильные электролиты – хорошие проводники электрического тока (проводники второго рода). На практике к сильным электролитам относят вещества, степень диссоциации

которых в растворе с концентрацией 0,1 моль/л превышает 30 – 33 %, так как с этой величины общее число образовавшихся ионов начинает превышать число молекул, не подвергшихся диссоциации. К сильным электролитам относят большинство солей, гидроксиды щелочных и некоторых щелочноземельных металлов и некоторые кислоты (серную, азотную, хлорную, хлороводородную и др.).

Растворы сильных электролитов не содержат недиссоциированных молекул, а процессы ассоциации приводят к тому, что в растворе появляются гидратированные ионы и ионные пары, поэтому понятие константы диссоциации к этим растворам неприменимо. Тем не менее экспериментально можно определить (например, по величине электропроводности раствора) *кажущуюся степень диссоциации*, которая меньше единицы из-за сильного кулоновского взаимодействия ионов в растворе электролитов.

В сильных электролитах концентрация ионов довольно велика, заметно проявляются силы межионного взаимодействия, вследствие чего ионы оказываются не вполне свободными в своем движении и все свойства, зависящие от числа ионов, проявляются слабее, чем следовало бы ожидать при полной диссоциации. Поэтому для описания состояния ионов в растворе пользуются условной (эффективной) концентрацией – *активной концентрацией*.

Активность  $a$  связана с концентрацией соотношением

$$a = \gamma C,$$

где  $\gamma$  – *коэффициент активности*, формально учитывающий все взаимодействия частиц в данном растворе, приводящие к отклонению от свойств идеального раствора.

Коэффициенты активности ионов сильных электролитов, являющиеся мерой взаимодействия частиц в растворе, зависят от величины ионной силы раствора ( $I$ ). Ионная сила электролита численно равна половине сумм произведений молярной концентрации каждого иона на квадрат его заряда

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2),$$

для  $I < 0,01$   $\lg \gamma_i = -0,5 z_i^2 I^{1/2}$  (формула Дебая – Гюккеля).

Коэффициенты активности уменьшаются с увеличением ионной силы и заряда ионов. При заданной ионной силе раствора они одинаковы для ионов, имеющих одинаковый заряд (значения приведены в справочных таблицах).

## ***Диссоциация кислот, оснований, щелочей, ступенчатая диссоциация***

### **1. Диссоциация кислот**

Кислотами называют соединения, которые диссоциируют на ион водорода  $H^+$  и кислотный остаток,



Так как ион водорода взаимодействует с водой и образует ион гидроксония  $H^+ + H_2O = H_3O^+$ , то кислотами называют соединения, которые в процессе диссоциации образуют ион гидроксония  $H_3O^+$ . От количества ионов водорода ( $H_3O^+$ ) зависят кислотные свойства растворов; кислота будет тем сильнее, чем больше в растворе ионов водорода.

### **2. Диссоциация оснований (гидроксидов)**

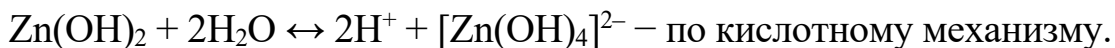
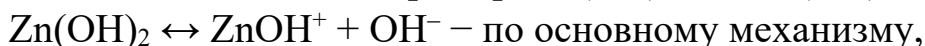
Основаниями (гидоксидами) называют соединения, которые в растворах диссоциируют на положительно заряженный катион (в частности катион металла) и отрицательно заряженную гидроксогруппу, т. е. ион гидроксила,



Чем больше в растворе концентрация ионов  $OH^-$ , тем сильнее основание.

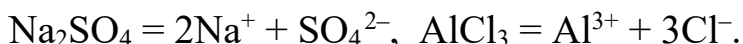
### **3. Диссоциация амфолитов**

Амфолитами называют соединения, способные диссоциировать как по типу оснований, так и по типу кислот. Такими амфотерными соединениями являются, например,  $Zn(OH)_2$  или  $Al(OH)_3$



### **4. Диссоциация солей**

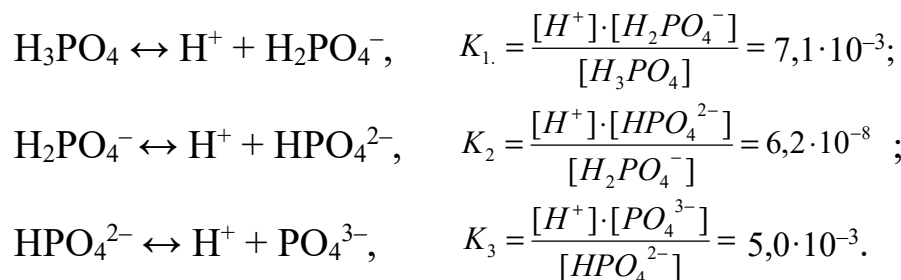
Нормальные (средние) соли диссоциируют на катионы металла и анионы кислотного остатка



### **5. Ступенчатая диссоциация**

Многочargedные кислоты и основания, а также кислые и основные соли диссоциируют ступенчато, это положение касается прежде всего слабых электролитов и электролитов средней силы, т. е. электролитов со степенью диссоциации  $\alpha < 33 \%$ .

Для слабых электролитов диссоциация – процесс равновесный, и каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации. Например, диссоциация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (табл. ПЗ):

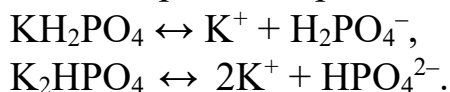


Константы диссоциации каждой следующей ступени много меньше, чем предыдущей.

Ступенчатая диссоциация как кислот, так и оснований приводит к образованию кислых и основных солей. Например, кислые соли –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; основные соли –  $\text{AlOHCl}_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ .

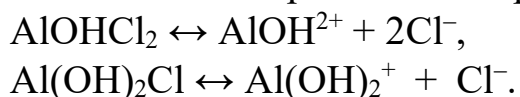
#### **6. Диссоциация кислых и основных солей**

А. Кислые соли диссоциируют на ион металла (катион) и сложный водородосодержащий анион



При диссоциации кислых солей водород входит в состав аниона.

Б. Основные соли диссоциируют на сложный катион, состоящий из металла и гидроксильной группы, и анион кислотного остатка



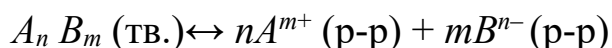
При диссоциации основных солей гидроксогруппа остается в составе катиона.

#### ***Равновесия в насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов***

Процесс диссоциации малорастворимого вещества в его насыщенном растворе также характеризуется константой равновесия, которая в данном случае получила название ***произведения растворимости***.

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита устанавливается равновесие между осадком электролита и ионами электролита в растворе. Поскольку в растворах электролитов со-

стояние ионов определяется их активностью, то константа равновесия реакции



выражается уравнением

$$K_i = (a_A)^n (a_B)^m / a_{AB}.$$

Знаменатель этой дроби – величина постоянная, откуда следует

$$K a_{AB} = (a_A)^n (a_B)^m = \text{const.}$$

Эту величину называют произведением растворимости (ПР).

*Произведение активностей в степенях стехиометрических коэффициентов ионов малорастворимого сильного электролита, содержащихся в его насыщенном растворе, есть величина постоянная при данной температуре.*

Исходя из значений ПР можно вычислять растворимость малорастворимых электролитов в воде и в растворах, содержащих другие электролиты. Растворимость  $C_p$ , моль/л (количество растворенного вещества в единице объема насыщенного раствора), со значением ПР связана соотношением

$$(\gamma_A C_p)^n (\gamma_B C_p)^m = \text{ПР}.$$

Если электролит очень малорастворим, то ионная сила его насыщенного раствора близка к нулю, коэффициенты активности мало отличаются от единицы и активности в выражении ПР можно заменить концентрациями

$$\text{ПР}_{A_n B_m} = [A^+]^n [B^-]^m.$$

При увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе равновесие между твердой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка. Таким образом, условием **образования осадка** является

$$(a_A)^n (a_B)^m > \text{ПР} \quad \text{при } \gamma \approx 1 \quad [A]^n [B]^m > \text{ПР}.$$

В результате образования осадка концентрация другого иона, входящего в состав электролита, тоже изменяется. Устанавливается новое равновесие, при котором произведение концентраций ионов электролита вновь становится равным ПР.

Если в насыщенном растворе электролита уменьшить концентрацию одного из ионов, например, связав его каким-либо другим ионом, произведение концентраций окажется меньше ПР, раствор станет ненасыщенным, а равновесие между жидкой фазой и осадком сместится в сторону растворения осадка. Таким образом, **растворе-**

**ние осадка** малорастворимого сильного электролита происходит при условии

$$(a_A)^n (a_B)^m < \text{ПР}, \text{ при } \gamma \approx 1 [A]^n [B]^m < \text{ПР}.$$

Для большинства труднорастворимых электролитов значения их ПР определены и содержатся в соответствующих справочниках (табл. П4). Эти значения ПР используются для решения ряда практических задач, в частности для определения растворимости и концентрации ионов труднорастворимого соединения в его насыщенном растворе, а также для определения возможности образования осадка труднорастворимого электролита при заданных концентрациях исходных веществ. В этом случае необходимо рассчитать произведение концентрации ионов (ПК) и сравнить его с ПР.

Так, например, в насыщенном растворе хлорида серебра устанавливается равновесие



Константа равновесия этого процесса определяется только произведением концентраций ионов серебра и хлора

$$\text{ПК} = [\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}],$$

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}] = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

Если к ненасыщенному раствору  $\text{AgCl}$ , у которого

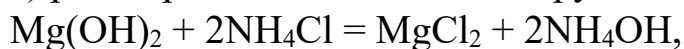
$$\text{ПК} < \text{ПР}_{\text{AgCl}},$$

прибавлять понемногу  $\text{KCl}$  или  $\text{HCl}$ , то произведение  $[\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}]$  постепенно достигнет величины ПР, раствор из ненасыщенного станет насыщенным и из раствора выпадет осадок  $\text{AgCl}$ .

Для растворения осадка нужно, наоборот, уменьшить концентрацию хотя бы одного из ионов в насыщенном растворе, чтобы произведение концентрации ионов стало меньше величины произведения растворимости. Этого достигают, как правило, связыванием одного из ионов осадка, находящегося в растворе, с ионом добавляемого реагента в слабодиссоциирующее или летучее соединение.

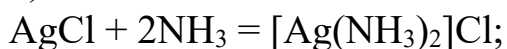
Растворение труднорастворимого электролита может происходить в случаях образования:

а) растворимого слабодиссоциирующего соединения



где  $\text{NH}_4\text{OH}$  – слабодиссоциирующий электролит;

б) комплексного соединения



в) газообразного вещества

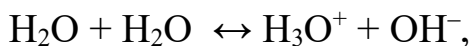


или в случае окислительно-восстановительной реакции, приводящей к изменению степени окисления ионов труднорастворимого электролита,



### ***Ионное произведение воды. Водородный показатель***

Вода – наиболее часто применяемый растворитель. Вода представляет собой слабый электролит, поэтому диссоциация на ионы протекает в очень незначительной мере



(в упрощенном виде:  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ).

Этот процесс называют ***самоионизацией***, или ***автопротолизом***.

На основании закона действующих масс уравнение для константы электролитической диссоциации воды будет иметь следующий вид:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Учитывая, что концентрация воды для данного случая практически постоянная величина, можно записать

$$K_d[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-].$$

Концентрацию 1 л чистой воды можно рассчитать следующим образом:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{г}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 55,6 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

По экспериментальным данным константа диссоциации для воды при 25 °С равна  $1,8 \cdot 10^{-16}$ . Используя эти данные, получаем

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, в 1 л чистой воды содержится  $10^{-7}$  моль ионов водорода ( $\text{H}^+$ ) и  $10^{-7}$  моль гидроксид-ионов ( $\text{OH}^-$ ). Произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, образующихся в результате диссоциации воды, получило название ***ионного произведения воды*** ( $K_w$ ).

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды – практически постоянная величина не только для чистой воды, но и для разбавленных водных растворов кислот, щелочей и других соединений, которая зависит только от температуры. Следовательно, при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона.

Например, если  $[H^+] = 10^{-6}$ , то  $[OH^-] = 10^{-8}$ , а их произведение остается постоянным

$$10^{-6} \cdot 10^{-8} = 10^{-14}.$$

С увеличением температуры степень диссоциации воды возрастает, следовательно, увеличивается и ионное произведение воды. Так, при температуре кипения воды  $K_w \sim 10^{-12}$ .

Соотношение ионов водорода и гидроксид-ионов в растворах солей, кислот, оснований и природных водах характеризует **реакцию раствора**, которая может быть кислой, нейтральной и щелочной. Как правило, реакцию раствора или среды характеризуют **кислотностью**, которая определяется концентрацией ионов водорода.

Для характеристики кислотности среды используют водородный показатель (рН) и гидроксильный показатель (рОН)

$$pH = -\lg a(H^+) = -\lg(\gamma_{H^+}[H^+]),$$

$$pOH = -\lg a(OH^-) = -\lg(\gamma_{OH^-}[OH^-]),$$

$$pH + pOH = -\lg K_w = 14 \text{ (при 298 K)}.$$

Для растворов с малой ионной силой (растворы слабых электролитов, очень разбавленные растворы сильных электролитов)

$$\gamma_{H^+} = 1; \quad \gamma_{OH^-} = 1,$$

$$pH = -\lg [H^+],$$

$$pOH = -\lg [OH^-],$$

где  $[H^+]$  – концентрация ионов водорода, моль/л;  $[OH^-]$  – концентрация гидроксильных ионов, моль/л.

Кислотность раствора удобно характеризовать **водородным показателем** рН, который представляет собой отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода.

Водородный показатель рН для относительно разбавленных водных растворов изменяется от 1 до 14 и в зависимости от реакции среды принимает различные значения (табл. 2.4).

Таблица 2.4

## Характеристики кислотности среды

| Среда       | Соотношение $[H^+]$ и $[OH^-]$ | Значения $[H^+]$ и $[OH^-]$ , моль/л  | pH    | pOH   |
|-------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|
| Нейтральная | $[H^+] = [OH^-]$               | $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$            | 7     | 7     |
| Кислая      | $[H^+] > [OH^-]$               | $[H^+] > 10^{-7}$ $[OH^-] < 10^{-7}$  | $< 7$ | $> 7$ |
| Щелочная    | $[H^+] < [OH^-]$               | $[H^+] < 10^{-7}M$ $[OH^-] > 10^{-7}$ | $> 7$ | $< 7$ |

В *кислой среде* концентрация ионов водорода больше, чем концентрация гидроксид-ионов

$$[H^+] > [OH^-], \text{ т. е. } [H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

и, следовательно, значение  $pH < 7$ . Кислая среда относится к агрессивным средам.

Водные растворы, для которых концентрация гидроксид-ионов больше концентрации ионов водорода

$$[OH^-] > [H^+],$$

имеют *щелочную среду*. В таких растворах  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л, т. е. в щелочной среде  $pH > 7$ . Щелочную среду имеют растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, например  $Na_2CO_3$ ,  $K_2S$ .

Среду, в которой концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны

$$[OH^-] = [H^+] = 10^{-7} \text{ моль/л},$$

называют *нейтральной средой*. Водородный показатель  $pH = 7$ .

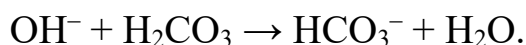
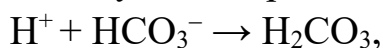
$pH = 0$  соответствует активной концентрации ионов водорода в сильнокислой среде, равной 1 моль/л, а  $pH = 14$  соответствует активной концентрации ионов  $OH^-$  в сильном основании (щелочи), равной 1 моль/л. Раствор с концентрацией ионов  $H^+$ , превышающей 1 моль/л, имеет отрицательную величину  $pH$ .

Раствор с активной концентрацией ионов водорода  $[H^+] = 3$  моль/л имеет значение  $pH = -0,47$ .

Раствор с концентрацией гидроксильных ионов, превышающей 1 моль/л, имеет  $pH$  больше 14.

Щелочной раствор с активной концентрацией ионов  $OH^-$   $[OH^-] = 3$  моль/л имеет  $pH = 14,48$ .

Существуют растворы, которые способны поддерживать определенное значение водородного показателя окислительно-восстановительного потенциала или другие характеристики водной среды. Такие растворы называют *буферными*. В качестве таких растворов применяют растворы слабых кислот, слабых оснований и их солей. Буферные растворы есть и в организме человека. Так, буферный раствор крови состоит из растворов  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Увеличение в организме человека слабой кислоты или слабого основания вызывает следующие процессы:

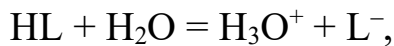


Эти продукты – часть *буферной системы*, поддерживающей постоянное значение водородного показателя крови человека.

Следить за составом среды или протеканием химических реакций позволяют *индикаторы* – вещества, изменяющие свою окраску в присутствии определенных химических соединений при изменении рН раствора.

Чаще всего рН растворов оценивают с помощью кислотно-основных индикаторов либо потенциометрически. Потенциометрия основана на измерении электродвижущей силы (ЭДС), возникающей между электродом, чувствительным к концентрации ионов водорода (например, стеклянным), и электродом сравнения. ЭДС линейно связана с величиной рН, и эти значения непосредственно считываются со шкалы прибора, называемого рН-метром.

В качестве кислотно-основных индикаторов обычно выступают слабые органические кислоты, у которых окраска молекулярной и анионной форм различна. Например, лакмус – слабая кислота, диссоциацию которой можно условно представить уравнением



красный, синий.

В кислой среде равновесие смещается в сторону недиссоциированных молекул, в щелочной – в сторону образования анионов (так как связываются ионы водорода).

Различные индикаторы меняют окраску при различных значениях рН (табл. 2.5).

Таблица 2.5

**Кислотно-основные индикаторы**

| Индикатор           | Окраска    |                | Интервал перехода |
|---------------------|------------|----------------|-------------------|
|                     | HL         | L <sup>-</sup> |                   |
| Метиловый оранжевый | Красная    | Желтая         | 3,2 – 4,4         |
| Лакмус              | Красная    | Синяя          | 6 – 8             |
| Фенолфталеин        | Бесцветная | Малиновая      | 8,2 – 10,0        |

Изменение окраски индикаторов наблюдается в определенном интервале значений рН, характерном для каждого индикатора. Например, для фенолфталеина этот интервал находится в диапазоне рН от 8,2 до 10,0. Следовательно, данный индикатор можно использовать для щелочной среды.

**2.6. Гидролиз солей**

Не только растворы кислот и оснований, но и растворы солей могут иметь щелочную или кислую реакцию. Причина этого – *гидролиз солей*.

**Гидролизом соли** называют взаимодействие соли с молекулами воды, приводящее к образованию малодиссоциированных соединений (слабых электролитов).

Реакции гидролиза солей – частный случай обратимого кислотно-основного взаимодействия.

Условие протекания процесса гидролиза – способность веществ образовывать с ионами воды (H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>) слабодиссоциирующие соединения. Гидролизу подвергаются соли, в состав которых входят катионы слабых оснований или анионы слабых кислот, а также различные органические соединения (белки, углеводы, эфиры, жиры). Гидролиз качественно характеризуют *степенью* и *константой гидролиза*.

*Степень гидролиза (h)* показывает отношение числа гидролизованных молекул ( $N_{\text{гидр}}$ ) к общему числу растворенных молекул ( $N_{\text{общ}}$ )

$$h = \frac{N_{\text{гидр}}}{N_{\text{общ}}} \cdot 100\%.$$

Степень гидролиза обычно выражают в долях единицы или процентах. Степень гидролиза зависит от *константы гидролиза* ( $K_{\text{гидр}}$ ) и концентрации соли ( $C_{\text{соли}}$ )

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{соли}}}}.$$

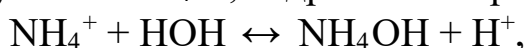
### ***Факторы, влияющие на степень гидролиза***

1. *Температура.* При повышении температуры степень гидролиза увеличивается. Это связано с тем, что при повышении температуры усиливается степень диссоциации воды, приводящая к увеличению концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а следовательно, и к углублению процесса гидролиза. Например, степень гидролиза соли  $\text{CrCl}_3$  в 0,01 М раствора при температуре от 25 до 75 °С возрастает от 9 до 28 %.

2. *Разбавление раствора.* Чем менее концентрирован раствор, тем соль более гидролизирована. При разбавлении раствора степень гидролиза увеличивается. Это значит, что степень гидролиза соли зависит от концентрации раствора. Так, для соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  степень гидролиза в 0,1 М раствора составляет всего 5 %, а в 0,001 М раствора она возрастает до 34 %.

Следовательно, изменением температуры раствора и концентрации соли можно смещать равновесие гидролиза в ту или иную сторону и усиливать или ослаблять степень гидролиза.

3. *Присутствие в растворе одноименных ионов.* Так, если к раствору соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , гидролиз которой идет по уравнению

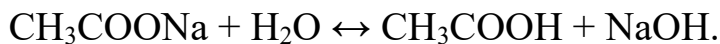


добавить некоторое количество соляной кислоты, то гидролиз будет замедляться. Раствор  $\text{HCl}$  дополнительно дает в гидролизную систему ион водорода, т. е. одноименный ион, который образуется в результате гидролиза, и это сдвигает равновесие в сторону негидролизированных молекул соли. Степень гидролиза уменьшается от введения в раствор одноименных ионов.

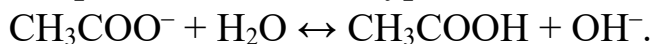
Количественная характеристика гидролиза – константа гидролиза: постоянная величина, которую определяют отношением констант диссоциации воды ( $K_{\text{в}}$ ) и слабой кислоты ( $K_{\text{НА}}$ ), или воды и слабого основания ( $K_{\text{МеОН}}$ ), или воды и произведения констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания ( $K_{\text{НА}} K_{\text{МеОН}}$ ) (табл. П5)

$$K_{гидр} = \frac{K_6}{K_{HA}}; \quad K_{гидр} = \frac{K_6}{K_{MeOH}}; \quad K_{гидр} = \frac{K_6}{K_{MeOH} \cdot K_{HA}}.$$

Например, молекулярное уравнение гидролиза  $\text{CH}_3\text{COONa}$  имеет вид



Сокращенное ионное уравнение



Константы равновесия в данном случае запишутся в виде

$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Или в общем виде

$$K_p = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Так как константа воды в разбавленных растворах изменяется незначительно и ее можно считать постоянной величиной, то константа принимает вид

$$K_{гидр} = K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}.$$

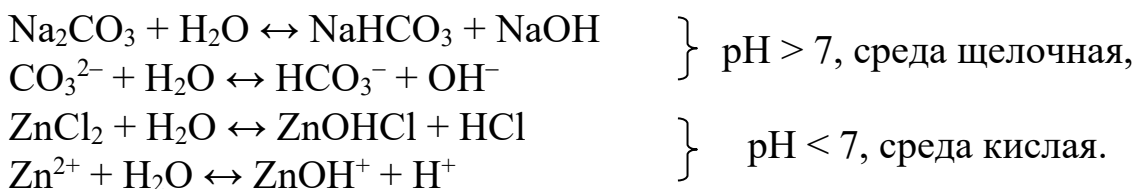
Константу гидролиза можно выразить иначе, если умножить числитель и знаменатель константы гидролиза на  $[\text{H}^+]$  или заменить  $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$

$$K_{гидр} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{HA}}.$$

где  $K_{HA}$  – константа диссоциации слабой кислоты

$$\frac{1}{K_{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]}.$$

Гидролиз, как правило, сопровождается изменением pH среды



В приведенных примерах гидролиза солей слабой кислоты и сильного основания ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и слабого основания и сильной кислоты ( $\text{ZnCl}_2$ ) процесс протекает преимущественно по первой ступени. Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием, то процесс

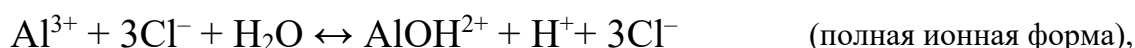
гидролиза протекает в большинстве случаев до конца, а pH среды в этом случае меняется незначительно.

Уравнения реакций гидролиза можно составить в трех формах: сокращенной ионной, полной ионной и молекулярной.

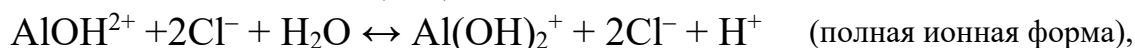
Для примера рассмотрим гидролиз солей различной природы.

I. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой  $AlCl_3$ ,

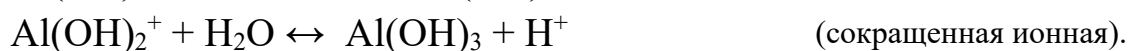
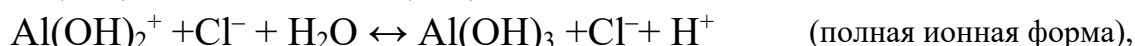
1-я ступень



2-я ступень



3-я ступень



II. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием,

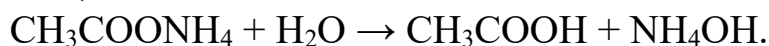
1-я ступень



2-я ступень



III. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием,



Уравнение реакции гидролиза ацетата аммония в ионной форме выглядит следующим образом:



IV. Если соль образована сильной кислотой и сильным основанием, то гидролиз не происходит, поскольку в системе имеется лишь один слабый электролит – вода, поэтому возможность связывания ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  отсутствует.

Гидролиз широко применяется в химической промышленности для получения сахаров, спиртов, пищевых органических кислот, мыла, глицерина и других веществ. Реакции, происходящие при гидролизе, используются при получении коллоидных растворов для очистки воды, идущей на питание парогенераторов, и для других целей.

### ***Расчет степени гидролиза соли и величины pH среды***

Теоретическую оценку степени гидролиза соли и pH среды можно получить путем несложного расчета. В качестве примера решим следующую задачу: рассчитать степень гидролиза соли в 0,1 М растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  при комнатных условиях и оценить pH среды, если при данных условиях гидролиз идет по первой ступени.

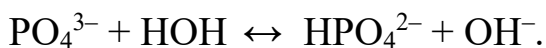
#### ***Решение***

1. Степень гидролиза и pH среды вычислим по следующим формулам:

$$h = \frac{N_{\text{гидр}}}{N_{\text{общ}}}, \quad \text{pH} = -\lg [\text{H}^+],$$

где  $N_{\text{гидр}}$  – число гидролизированных молекул;  $N_{\text{общ}}$  – общее число растворенных молекул.

2. Запишем уравнение гидролиза (первая ступень) в ионной форме



Константа равновесия

$$K_{\text{рав}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{HON}]}$$

Перенесем воду, концентрация которой постоянна, влево, т. е. к константе равновесия, и произведение  $K_{\text{рав}} [\text{HON}]$  обозначим новой постоянной  $K_{\text{гидр}}$ , которую назовем константой гидролиза,

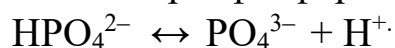
$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]};$$

правую часть полученного выражения умножим на  $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

В полученном выражении произведение  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  представляет собой ионное произведение воды,  $K_w = 10^{-14}$ .

Оставшаяся часть  $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}$  – перевернутое выражение константы диссоциации ортофосфорной кислоты по третьей ступени

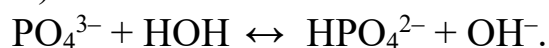


$$K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ (значение } K_3 \text{ взято из справочника).}$$

Подставим значения  $K_w$  и  $K_3$  в выражение  $K_{\text{гидр}}$  и определим величину константы гидролиза

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-13}} = 0,02.$$

Далее обозначим через  $x$  число гидролизированных молекул  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  по первой ступени. На момент равновесия образуется  $x$  моль иона  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $x$  моль иона  $\text{OH}^-$ . Остаются негидролизированными  $(0,1 - x)$  моль ионов  $\text{PO}_4^{3-}$



Подставим эти значения в выражение константы гидролиза

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[x][x]}{[0,1 - x]} = 0,02.$$

Получим следующее квадратное уравнение:

$$x^2 + 0,02x - 0,002 = 0.$$

Решив это уравнение, определим значение  $x$

$$x = 0,036.$$

Это значит, что число гидролизированных молекул  $N_{\text{гидр}} = 0,036$ , и столько же образуется гидроксогрупп, т. е.  $[\text{OH}^-] = 0,036$  моль/л.

Рассчитываем степень гидролиза соли

$$h = \frac{N_{гидр}}{N_{общ}} = \frac{0,036}{0,1} \cdot 100 \% = 36 \%$$

Получив значение  $[\text{OH}^-] = 0,036$  моль/л, используя ионное произведение воды, определим концентрацию ионов водорода

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,036} = 0,28 \cdot 10^{-12}, \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH гидролиза

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,28 \cdot 10^{-12} = 12,56.$$

Степень гидролиза соли  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в 0,1 М растворе при комнатной температуре составляет 36 %, среда стала щелочной,  $\text{pH} = 12,56$ .

### ***Течение реакций в растворах электролитов***

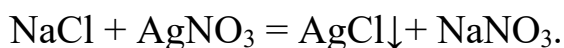
По теории электролитической диссоциации взаимодействие между веществами в растворах электролитов протекает путем взаимодействия между их ионами.

Однако такое взаимодействие между ионами не всегда происходит. Так, если смешать раствор  $\text{NaCl}$  с раствором  $\text{KNO}_3$ , то никакого взаимодействия между их ионами не будет. В общем растворе в равновесии находятся ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , так как сильные электролиты в растворах диссоциируют на ионы полностью.

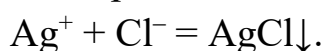
Взаимодействие между ионами в растворах электролитов с образованием конечных продуктов возможно в следующих четырех случаях.

#### ***1. Образование осадка труднорастворимого соединения***

Если смешать раствор  $\text{NaCl}$  с раствором  $\text{AgNO}_3$ , то эти два электролита будут взаимодействовать, так как образующийся хлорид серебра выпадает в осадок

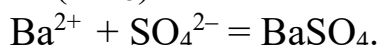
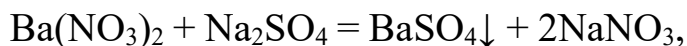


В данном случае взаимодействие происходит между ионами серебра и хлора



Удаление из зоны раствора в виде осадка одного из образующихся веществ приводит к смещению равновесия в сторону продуктов реакции.

Аналогично протекают реакции между растворами  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

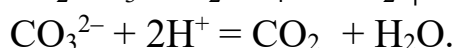
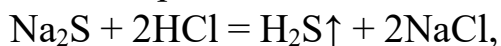


Если в результате реакции образуются несколько труднорастворимых соединений, то в первую очередь выпадает в осадок наименее растворимое вещество.

Первое условие протекания реакции в растворах электролитов – связывание тех или иных ионов в труднорастворимое соединение.

### *2. Образование газообразного вещества*

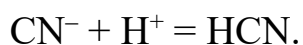
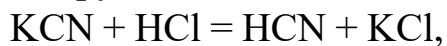
Второй фактор протекания реакции в растворах электролитов – связывание отдельных ионов в газообразное вещество. Примером такого взаимодействия могут быть реакции, в результате которых выделяются газообразные  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ ,



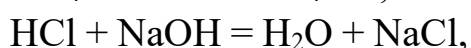
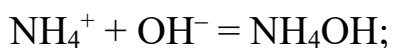
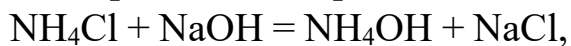
Газообразное вещество, как и труднорастворимое, покидает границы раствора, и это ведет к смещению равновесия в сторону продуктов реакции.

### *3. Образование слабодиссоциируемого соединения*

Третий фактор, обуславливающий протекание реакции в растворах электролитов, – взаимодействие между ионами с образованием слабодиссоциируемого соединения. Так, если смешать растворы  $\text{KCN}$  и  $\text{HCl}$ , то реакция идет до конца, так как образуются молекулы слабодиссоциируемой кислоты



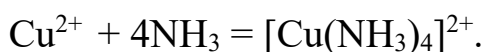
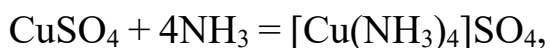
Аналогично протекает реакция и между растворами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaOH}$ , или реакция нейтрализации,



И гидроксид аммония, и вода относятся к слабодиссоциируемым соединениям.

#### 4. Образование комплексного соединения

Иногда к первым трем факторам добавляют и случай образования комплексов. Так, например, протекает реакция между раствором сульфата меди и раствором аммиака. Ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  связывается с аммиаком в комплексное соединение



Комплексные ионы очень устойчивые частицы, и связывание ионов в комплексы сдвигает равновесие в сторону продуктов реакции.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие системы называют растворами?
2. Что называют растворимостью?
3. Какие факторы влияют на растворимость веществ?
4. Как можно классифицировать растворы?
5. Какие существуют способы выражения концентраций растворов?
6. В чем заключается физический смысл молярности, нормальности, моляльности и процентной концентрации растворов?
7. Что такое осмос?
8. В чем сущность законов Рауля и Генри?
9. Что называют эбулиоскопической константой растворителя?
10. Что называют криоскопической константой растворителя?
11. Что такое теплота растворения?
12. В чем сущность процессов гидратации и сольватации? В чем заключается разница между этими процессами?
13. Какие вещества относят к электролитам и неэлектролитам?
14. В чем сущность процесса электролитической диссоциации?
15. Что такое степень диссоциации вещества?
16. На какие группы делят растворы электролитов по величине их степени диссоциации?

17. Какие существуют основные характеристики растворов слабых электролитов?
18. В чем сущность закона разбавления Оствальда?
19. В чем особенность растворов сильных электролитов?
20. Что такое произведение растворимости?
21. Что такое ионное произведение воды?
22. Какая взаимосвязь между  $pH$  и  $pOH$ ?
23. Как можно рассчитать  $pH$  раствора?
24. Что такое гидролиз?
25. Как меняется  $pH$  среды при гидролизе солей?
26. Как можно определить степень гидролиза?
27. Какие факторы влияют на степень гидролиза?

## Глава 3. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Любой химический процесс сопровождается тем или иным энергетическим эффектом: выделением или поглощением теплоты, света, выполнением электрической или механической работы. Раздел химии, изучающий превращения энергии при химических реакциях, тепловые закономерности химических и сопутствующих им процессов (нагревание, кипение, плавление и др.) называют *химической термодинамикой*.

### 3.1. Основные понятия и определения химической термодинамики

Все процессы, изучаемые в термодинамике, рассматриваются в термодинамических системах. В термодинамике системой может быть любой объект (тело или группа тел), выделенный из окружающей среды с помощью реально существующей или воображаемой поверхности раздела.

*Термодинамической системой* называют совокупность химических веществ и физических факторов, связанных между собой и мысленно или реально отграниченных от окружающей среды поверхностью раздела. Любая система состоит из фаз.

*Фаза* – это совокупность частей системы, однородных по составу и физическим свойствам, отграниченных от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через которую свойства меняются скачкообразно. Если в состав системы входят частицы, способные к химическому взаимодействию, такая система является химической.

*Химическая система* – частный случай термодинамической системы, под которой понимают совокупность тел, способных обмениваться друг с другом энергией и веществом и по-разному взаимодействующих с окружающей средой.

Различают системы гомогенные (однофазовые) и гетерогенные (многофазовые).

*Гомогенная система* состоит из одной фазы. Это однородная система, свойства которой одинаковы во всех ее частях.

*Гетерогенная система* состоит из двух или более фаз, между фазами имеется поверхность (граница) раздела. К гетерогенным системам можно отнести две несмешиваемые жидкости, находящиеся в сосуде, или кусочек металла, опущенный в раствор кислоты.

Термодинамическая система может через поверхность раздела обмениваться с окружающей средой энергией и веществом либо тем или другим или не обмениваться вообще. По данному признаку различают изолированные и неизолированные системы.

*Изолированная система* – это такая система, у которой через поверхность раздела не происходит обмена с внешней средой ни энергией, ни веществом (например, сосуд с водой, закрытый пробкой, с температурой воды, равной температуре окружающей среды).

*Неизолированные системы* могут быть закрытыми и открытыми. В *закрытых* неизолированных системах через поверхность раздела может проходить обмен с внешней средой только энергией; веществом система не обменивается. В *открытых* неизолированных системах через поверхность раздела происходит обмен с внешней средой и веществом, и энергией.

В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем. Они представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

### Типы систем

| Тип системы          | Обмен энергией<br>с окружающей средой | Обмен веществом<br>с окружающей средой |
|----------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|
| <i>Открытая</i>      | Есть                                  | Есть                                   |
| <i>Закрытая</i>      | Есть                                  | Нет                                    |
| <i>Изолированная</i> | Нет                                   | Нет                                    |

Если в системе самопроизвольно или под действием внешних факторов протекает процесс, который при своем завершении возвращает ее в первоначальное состояние, то его называют *циклическим*, или *круговым*, а систему – *обратимой*.

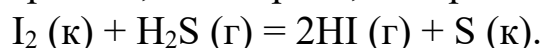
Состояние системы определяется совокупностью ее химических и физических свойств и описывается с помощью ряда независимых переменных величин – *параметров состояния* ( $P$  – давление,  $m$  – масса,  $T$  – температура,  $C$  – концентрация,  $E$  – энергия и т. д.). Если система находится при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ), то она изотермическая, при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ) – изобарная, при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ) – изохорная. При постоянных температуре и давлении ( $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ ) – изобарно-изотермическая.

С помощью параметров состояния можно вывести другие переменные величины, которые называют *термодинамическими функциями* ( $U$  – внутренняя энергия,  $H$  – энтальпия,  $S$  – энтропия,  $G$  – энергия Гиббса,  $F$  – энергия Гельмгольца) и используют для описания реальных систем. **Термодинамические функции** – функции состояния – это величины, зависящие от термодинамических параметров состояния и не зависящие от пути перехода системы из одного состояния в другое.

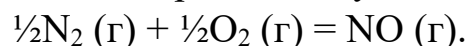
### 3.2. Энергетические эффекты химических процессов

Переход системы из одного состояния в другое называют *процессом*. В химических процессах чаще всего происходит выделение или поглощение теплоты. Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой в результате химического превращения, называют **тепловым эффектом реакции**. Химические уравнения, в которых указано количество выделенной или поглощенной теплоты, называют **термохимическими уравнениями**.

В термохимических уравнениях указывают фазовые (агрегатные) состояния как исходных веществ, так и продуктов реакции: г – газообразное, т – твердое, к – кристаллическое, ж – жидкое



В таких уравнениях допускаются дробные коэффициенты в тех случаях, когда расчет ведут на 1 моль продукта реакции,



Основные понятия термодинамики – теплота и энергия. *Теплота* – это мера и способ движения структурных частиц вещества, мерой которого является температура. *Энергия* – способ передачи теплоты.

Если реакция протекает с выделением теплоты, то ее называют *экзотермической* и в правой части уравнения записывают величину  $+Q$ , а если с поглощением теплоты – *эндотермической* и записывают величину  $-Q$ .

Полная энергия системы состоит из трех видов энергии: *кинетической*, обусловленной движением системы как целого объекта; *потенциальной*, обусловленной положением системы в каком-либо поле (гравитационном, магнитном, электрическом), и *внутренней*. Химические процессы, как правило, протекают в относительно стандартных условиях, т. е. при отсутствии электрических, магнитных и гравитационных воздействий. В этом случае изменение кинетической и потенциальной энергии системы практически не происходит, и все энергетические эффекты обусловлены только изменением внутренней энергии системы.

Запас энергии системы, обусловленный движением структурных частиц вещества, колебательными движениями атомов и взаимными соударениями, называют внутренней энергией системы ( $U$ ). Внутренняя энергия системы ( $U$ ) включает в себя кинетическую и потенциальную энергию составляющих систему частиц. Логично предположить, что чем больше вещества в системе и чем выше температура, тем внутренняя энергия больше. В связи с этим принято соглашение о приведении внутренней энергии (как и остальных термодинамических характеристик) к определенным условиям. В качестве таких выбраны стандартные условия

$$P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}, T = 298,2 \text{ К}.$$

Точно измерить полный запас энергии системы не представляется возможным, поэтому в термодинамических расчетах используют понятие изменения внутренней энергии ( $\Delta U$ ) между двумя состояниями системы в конкретном процессе, в частности в ходе химической реакции.

При переходе системы из начального состояния (1) от исходных веществ в конечное состояние (2) к продуктам реакции изменение внутренней энергии составит

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Размерность внутренней энергии – Дж/моль.

### 3.3. Первый закон термодинамики

В основе химической термодинамики лежат три основных закона, называемых *началами термодинамики*. Если у системы происходит изменение внутренней энергии, то согласно закону сохранения она должна перейти в какой-либо другой вид: либо в работу, либо в другую форму. Иными словами,

$$\Delta U = Q - A.$$

**Первый закон термодинамики** связан с законом сохранения энергии и устанавливает эквивалентность различных ее форм. Он имеет следующую формулировку: *теплота, сообщенная системе, расходуется на увеличение (изменение) внутренней энергии и на работу, совершаемую системой против внешних сил.*

Математически первый закон термодинамики можно записать следующим образом:

$$Q = \Delta U + A,$$

где  $Q$  – теплота (энергия), сообщенная системе;  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии системы;  $A$  – работа против внешних сил.

Таким образом, первое начало термодинамики – это частный случай закона сохранения энергии.

Значение внутренней энергии системы зависит от параметров состояния системы (прежде всего от температуры и давления), а  $\Delta U$  – от значения этих параметров в начальном и конечном состояниях системы. Следовательно, внутренняя энергия – это термодинамическая функция состояния системы

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где  $U_1$  – внутренняя энергия системы в начальном состоянии;  $U_2$  – внутренняя энергия системы в конечном состоянии.

В обычных условиях система находится под атмосферным давлением, которое не меняется резко, и его можно считать в данный момент постоянным. В этом случае работа будет совершаться за счет изменения объема, т. е. расширения или сжатия системы в результате химической реакции,

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1).$$

Подставив значения изменения внутренней энергии  $\Delta U$  и работы  $A$  при переходе изобарной системы из начального состояния в

конечное в математическое выражение первого закона термодинамики, получим

$$Q_p = \Delta U + A = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1,$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Выражение  $(U + pV)$  обозначим через  $H$ . Тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Если процесс передачи тепла системе происходит при постоянном давлении, т. е. протекает изобарный процесс, то данный вид теплоты называют **энтальпией системы ( $H$ )**. Энтальпия, как и внутренняя энергия относится к термодинамическим функциям, или функциям состояния, – экстенсивным параметрам, характеризующим состояние системы. *Экстенсивными* в термодинамике называют такие характеристики, которые нельзя непосредственно изменить прямым воздействием на систему. *Интенсивными* называют характеристики, которые можно изменить непосредственным воздействием на систему (температура, объем, давление). Энтальпия по своей сущности – мера полного запаса теплоты системы, поэтому ее иногда называют *теплосодержанием* системы. Энтальпию, как и внутреннюю энергию, приводят к стандартным условиям и обычно пользуются не абсолютным значением, а изменением энтальпии системы в результате химической реакции ( $\Delta H$ ); ее размерность – Дж/моль. При изменении энтальпии системы она обычно выделяется или поглощается в виде теплоты и для химических процессов является тепловым эффектом реакции.

Таким образом, теплота (энергия), сообщенная системе, расходуется на изменение энтальпии системы. В изобарной системе (при  $P = \text{const}$ ) тепловой эффект химической реакции ( $Q_p$ ) равен изменению энтальпии системы ( $\Delta H$ ).

Энтальпия ( $H$ ) – термодинамическая функция состояния. Термодинамический смысл энтальпии заключается в следующем: так как в выражении

$$H = U + pV$$

$U$  – внутренняя энергия, а произведение  $pV$  – внешняя энергия, то энтальпия – сумма внутренней и внешней энергии, и в изобарной системе (при  $P = \text{const}$ )  $Q_p = \Delta H$ , а в изохорной (при  $V = \text{const}$ )  $Q_V = \Delta U$ .

Таким образом, при постоянном давлении теплота процесса (тепловой эффект реакции) равна изменению энтальпии, а при постоянном объеме – изменению внутренней энергии. Иначе говоря, эн-

тальпия – термодинамическая функция, определяющая энергию, необходимую для приведения данной системы в данное состояние с учетом изменения внутренней энергии и совершаемой работы.

Первый закон термодинамики объединяет три энергетические величины: внутреннюю энергию, теплоту и работу ( $U$ ,  $Q$ ,  $A$  соответственно). Все величины ( $Q$ ,  $U$ ,  $H$  и  $A$ ) имеют размерность энергии и выражаются в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж).

**Теплота** – это результат изменения внутренней энергии; это передача хаотического поступательного, колебательного и вращательного движений от структурных единиц системы к частицам внешней среды путем теплопроводности, излучения или конвекции.

**Работа** также результат изменения внутренней энергии системы; это передача упорядоченного поступательного движения от организованного потока частиц системы к частицам внешней среды с созданием в ней такого же организованного поступательного движения потока частиц, в частности работа расширения или сжатия системы за счет изменения объема в результате химического процесса.

Работа и теплота, в отличие от внутренней энергии, зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое. Они являются не функциями состояния, а функциями перехода.

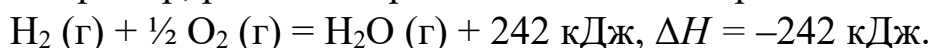
Следовательно, работа – одна из форм передачи энергии от одной системы к другой: от системы, совершающей работу, к системе, над которой работа совершается. При этом энергия системы, которая совершает работу, будет убывать.

В экзотермических процессах система теряет тепловую энергию, поэтому энтальпию этого процесса записывают со знаком «минус»

$$\Delta H_{\text{экзот.реакц}} < 0.$$

В термохимии пользуются *термохимическими уравнениями реакций*, в которых указывают агрегатное состояние веществ, а тепловой эффект реакции рассматривают как один из продуктов взаимодействия.

Например, реакция образования воды из простых веществ

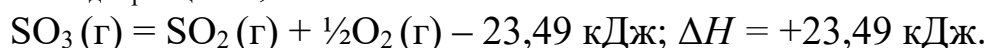


Это значит, что при образовании 1 моль газообразной воды выделяется 242 кДж теплоты. При этом изменение энтальпии равно –242 кДж. Противоположные знаки величин  $\Delta H$  и  $Q$  означают, что

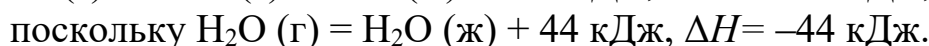
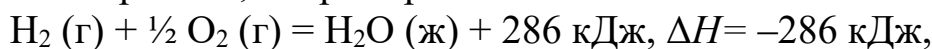
энтальпия характеризует тепловые изменения в системе, а теплота – в окружающей среде. При *экзотермическом* процессе  $Q > 0$ ,  $\Delta H < 0$ ; при *эндотермическом* процессе  $Q < 0$ ,  $\Delta H > 0$ .

В эндотермических процессах, наоборот, система приобретает энергию, следовательно, энтальпию записывают со знаком «плюс» (энергия вливается в систему)

$$\Delta H_{\text{эндот.реакц}} > 0,$$



Важность учета агрегатного состояния определяется тем, что переход из одного агрегатного состояния в другое связан с энергетическими затратами, например:

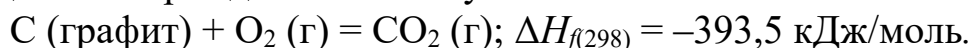


Для того чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, расчеты обычно относят к 1 моль вещества и стандартным условиям. За стандартные условия принимают давление 101 325 Па и температуру 298,15 К.

Различают изменение энтальпии химического процесса и энтальпии образования вещества.

Тепловой эффект реакции ( $\Delta H$  реакции, *энтальпию реакции*) можно рассчитать, используя величины *энтальпий образования* реагирующих веществ и продуктов реакции.

За стандартную энтальпию образования вещества  $\Delta H_{f(298)}^0$ ,  $\text{CO}_2$  принимают стандартную энтальпию такой реакции, в которой 1 моль этого вещества образуется из простых веществ, каждое из которых находится в термодинамически устойчивом состоянии



Энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной нулю. Так, для газов кислорода и водорода, металлической меди и т. п.

$$\Delta H_{f(298)}^0 = 0 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартные энтальпии образования веществ – величины табличные, они приведены в различных справочниках. По значениям стандартных энтальпий образования веществ можно судить об устойчивости соединений. Чем более отрицательное значение имеет энтальпия образования, тем данное соединение более термодинамически стойкое: оксид  $\text{ZnO}$  устойчивее оксида  $\text{CdO}$ , так как  $\Delta H_{f(298),\text{ZnO}}^0 = -350,6 \text{ кДж/моль}$ , а  $\Delta H_{f(298),\text{CdO}}^0 = -260,0 \text{ кДж/моль}$ .

### 3.4. Законы термохимии. Термохимические расчеты

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется *термохимия*.

**Первый закон термохимии** (закон Ломоносова – Лавуазье – Лапласа) определяет, что *при разложении сложного вещества на простые происходит изменение энтальпии, равное изменению энтальпии (с противоположным знаком) при образовании этого сложного вещества из простых веществ*.

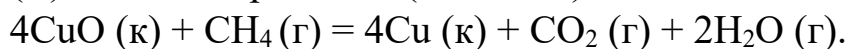
**Второй закон термохимии** (закон Гесса) устанавливает, что *тепловой эффект химической реакции (энтальпия реакции) зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от промежуточных стадий реакции и пути протекания процесса*. Закон Гесса – основной закон термохимии – частный случай закона сохранения энергии. Из закона Гесса вытекает несколько важных следствий.

*Первое следствие.* Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции с противоположным знаком.

*Второе следствие.* Тепловой эффект реакции (энтальпия химического процесса) равен разности между суммой энтальпий образования конечных продуктов и суммой энтальпий образования исходных веществ

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = \sum \Delta H^0_{f(\text{кон.прод})} - \sum \Delta H^0_{f(\text{исх.в-в})}.$$

**Пример.** Определим энтальпию реакции восстановления оксида меди (II) метаном при 25 °С (табл. П.6)



Применим второе следствие из закона Гесса

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = 4\Delta H^0_{f, \text{Cu}} + \Delta H^0_{f, \text{CO}_2} + 2\Delta H^0_{f, \text{H}_2\text{O}} - [4\Delta H^0_{f, \text{CuO}} + \Delta H^0_{f, \text{CH}_4}].$$

Значения энтальпий образования всех продуктов данной реакции берем из химического справочника

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = 4 \cdot 0 + (-393,8) + 2(-242) - [4(-162,1) + (-74,9)] = -154,7 \text{ кДж},$$

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = -154,7 \text{ кДж}.$$

Реакция экзотермическая.

*Третье следствие.* Если в результате ряда последовательных химических реакций система проходит состояние, полностью совпадающее с исходным (круговой процесс), то сумма тепловых эффектов этих реакций равна нулю.

Для иллюстрации закона Гесса и расчета тепловых эффектов химических реакций удобно использовать энтальпийные диаграммы (рис. 3.1).

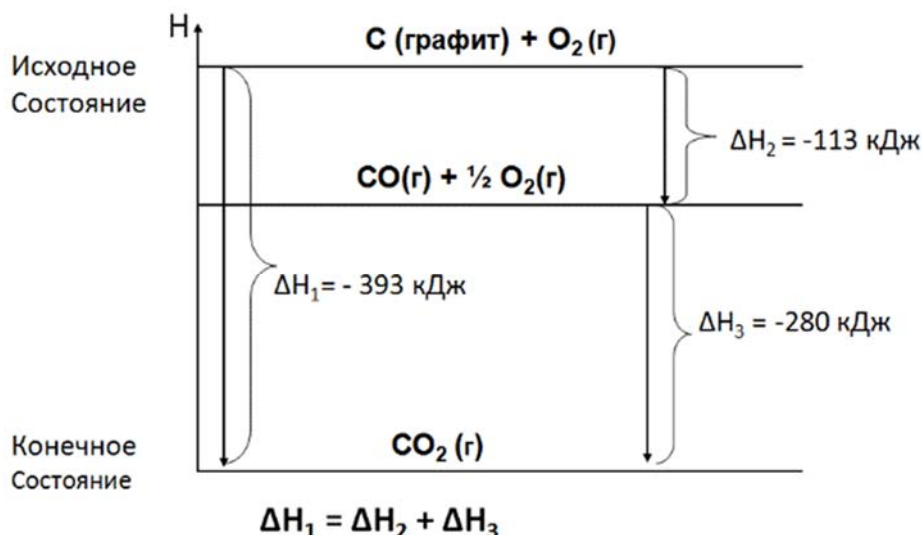
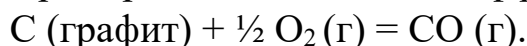
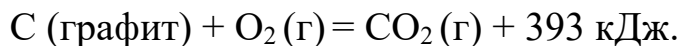


Рис. 3.1. Энтальпийная диаграмма системы  $\text{C (тв.)} - \text{O}_2(\text{г}) - \text{CO}(\text{г}) - \text{CO}_2(\text{г})$

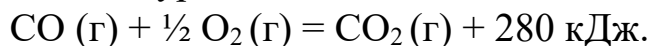
Пример. Расчет теплового эффекта реакции



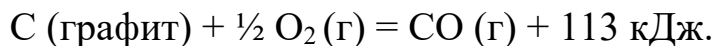
Из уравнения



вычесть уравнение



Результат:



Из закона Гесса также следует, что термохимические уравнения можно складывать, как и алгебраические уравнения, и таким путем исходя из их термохимических данных можно вычислять тепловые эффекты реакций без их проведения.

### 3.5. Энтропия. Энергия Гиббса. Направленность химических процессов

Большинство химических процессов представляют собой два одновременно происходящих явления: передачу энергии и изменение упорядоченности расположения частиц относительно друг друга.

Частицам (атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Например, если баллон с газом соединить с сосудом большего объема, то газ из баллона будет распределяться по всему объему сосуда, т. е. система из состояния с меньшим беспорядком переходит в состояние с большим беспорядком.

*Количественная мера беспорядка в системе – энтропия (S): функция состояния системы.* Другими словами, энтропия – мера неупорядоченности, беспорядка и хаотичности системы. Ее представляют как логарифмическое выражение вероятности существования вещества или различных его форм. Непосредственно число состояний системы и энтропию связывает уравнение Больцмана

$$S = k \ln W,$$

где  $S$  – энтропия,  $k$  – коэффициент пропорциональности (постоянная Больцмана),  $W$  – термодинамическая вероятность существования вещества или какой-либо его формы, т. е. число возможных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию вещества.

Все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутой системе, приближающие систему к состоянию равновесия и сопровождающиеся ростом энтропии, направлены в сторону увеличения вероятности состояния.

При переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное энтропия возрастает ( $\Delta S > 0$ ). Чтобы оценить изменение энтропии при переходе из состояния 1 в состояние 2, необходимо из величины какого-либо свойства, характеризующего конечное состояние, вычесть величину того же свойства, характеризующего начальное состояние,

$$\Delta S = S_1 - S_2 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}.$$

Единица измерения энтропии – Дж/моль · К. Энтропия растет с повышением температуры, при плавлении твердого вещества, кипении жидкости, переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией и т. д.

В отличие от энтальпии для энтропии возможны экспериментальные определения абсолютных значений. Поэтому стандартные

для энтропии образования обозначают  $S^0_{\text{обр}}$ . Значком  $\Delta S^0$  обозначают изменение энтропии в результате химического процесса.

Стандартная энтропия образования вещества – это абсолютная энтропия, соответствующая стандартному состоянию вещества при стандартной температуре 298 К. Ее обозначают  $S^0_{298}$ .

Изменение энтропии в химических реакциях вычисляют как разность между энтропиями конечного и начального состояний системы. Расчет  $\Delta S_{x,p}$  производят так же, как и расчет  $\Delta H_{x,p}$ , т. е. по следствию из закона Гесса

$$\Delta S_{x,p} = \sum S_{\text{обр(к.п)}} - \sum S_{\text{обр(исх. в-в)}}.$$

**Второй закон термодинамики** определяет направление самопроизвольных процессов, т. е. таких процессов, которые идут сами по себе (без вмешательства извне): *в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т. е.  $\Delta S > 0$* . Иначе говоря, в изолированных системах возможны только такие самопроизвольные процессы, которые приводят к возрастанию энтропии. Переход же системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное связан с уменьшением энтропии, и самопроизвольное протекание подобного процесса менее вероятно. Так, в рассмотренном выше примере газ не может самостоятельно собраться в баллоне. В случае перехода системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное энтропия системы уменьшается ( $\Delta S < 0$ ).

Нетрудно понять, что энтропия возрастает при переходе жидкости в пар, растворении кристаллического вещества, при расширении газов и т. д. Во всех этих случаях наблюдается уменьшение порядка в относительном расположении частиц. И наоборот, в процессах конденсации и кристаллизации веществ энтропия уменьшается. Твердые вещества, которые характеризуются упорядоченной структурой, имеют самые низкие значения энтропии. Газы, молекулы которых движутся хаотично, имеют самое высокое значение энтропии.

В результате исследований свойств тел при сверхнизких температурах была установлена закономерность между изменением значения энтропии систем вблизи абсолютного нуля. Она явилась *третьим законом термодинамики*: по мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и при абсолютном нуле принимает одну и ту же для

всех систем универсальную постоянную величину, которую можно считать равной нулю.

**Третий закон термодинамики** определяет, что *энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов при температуре 0 К, равна нулю.*

Из третьего начала термодинамики вытекает, что абсолютный нуль по термодинамической шкале недостижим, так как при этом энтропия должна сравняться с нулем, что означает прекращение любых форм движения на микроуровне. Это противоречит первому постулату Бора, так как электроны не могут остановить свое движение, не отдав энергию.

Направление самопроизвольного процесса в неизолированных системах зависит от изменения двух его характеристик: энтальпии и энтропии.

Стремление системы к возрастанию энтропии называют **энтропийным фактором**. Этот фактор тем больше, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор оценивают произведением  $T\Delta S$ .

Стремление системы к понижению потенциальной энергии называют **энтальпийным фактором**. Количественно эта тенденция поведения системы выражается тепловым эффектом процесса, т. е. значением  $\Delta H_{x,p}$

Энтальпия и энтропия отражают два противоположно направленных процесса любой системы. Если  $\Delta H$  отражает в основном взаимодействие атомов в молекуле, стремление простых молекул к объединению в более крупные, т. е. стремление системы к состоянию с минимальным значением энергии, то  $\Delta S$  отражает противоположную тенденцию, а именно стремление к разрушению агрегатов и беспорядочному расположению частиц. Стремление системы к минимальной энергии заставляет частицы взаимодействовать друг с другом и образовывать устойчивые агрегаты с наименьшим объемом, а тепловое движение расталкивает частицы, увеличивая объем системы. В состоянии равновесия обе тенденции становятся равными, энтальпийный и энтропийный факторы компенсируют друг друга.

Поскольку  $\Delta H$  измеряется в кДж/моль, а  $\Delta S$  – в Дж/моль · К, то для количественного сопоставления их необходимо привести к одинаковым единицам. Для этого  $\Delta S$  умножают на значение абсолютной температуры  $T$ . В результате получается равенство

$$\Delta H = T\Delta S.$$

Самопроизвольно, т. е. без затраты работы извне, система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. Если брать оба фактора по отдельности, то химический процесс будет самопроизвольно протекать в сторону уменьшения общего запаса энергии системы и в сторону увеличения беспорядка в расположении отдельных частиц. Это две противоположно направленные тенденции любого химического процесса.

Объединенный количественный критерий принципиальной осуществимости процесса, с помощью которого можно определить, как далеко идет процесс, можно ли увеличить степень превращения исходных веществ в продукты реакции, как влияют на течение процесса температура, давление и другие факторы, можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении, ввел американский ученый Дж. Гиббс в виде новой термодинамической функции, впоследствии названной *энергией Гиббса*, которую обозначают буквой  $G$ , а для химического процесса –  $\Delta G$ . Величину  $\Delta G$  называют *свободной энергией Гиббса*. Это часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу в данных условиях. Величина  $\Delta G$  связана с величинами  $\Delta H$  и  $\Delta S$  следующим соотношением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где  $\Delta G$  – энергия Гиббса, Дж/моль.

Энергия Гиббса еще носит название изобарно-изотермического потенциала и является одной из важнейших термодинамических функций. Она характеризует возможность протекания того или иного процесса.

1.  $\Delta G < 0$  – протекание реакции возможно самопроизвольно в прямом направлении.

2.  $\Delta G > 0$  – протекание реакции невозможно самопроизвольно в прямом направлении, протекает обратная реакция.

3.  $\Delta G = 0$  – состояние термодинамического равновесия, реакция протекает как в прямом, так и в обратном направлении.

Следовательно, свободная энергия Гиббса – критерий протекания химического процесса. Мера химического сродства – убыль  $\Delta G$ : чем более отрицательным будет значение  $\Delta G$ , тем дальше система от состояния химического равновесия, тем более она реакционноспособна.

О возможной направленности химического процесса можно судить по знакам изменения функций  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Влияние знака при  $\Delta H$  и  $\Delta S$  на направление протекания химического процесса представлено в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Влияние знака функций на направление протекания реакции**

| Знак изменения функции |            |            | Направление самопроизвольного протекания реакции                                                                                |
|------------------------|------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta H$             | $\Delta S$ | $\Delta G$ |                                                                                                                                 |
| –                      | +          | –          | Реакция протекает в прямом направлении при любых температурах. Она необратима                                                   |
| +                      | –          | +          | В прямом направлении реакция невозможна ни при какой температуре. Она необратима. Может протекать только в обратном направлении |
| –                      | –          | $\pm$      | Реакция обратима. В прямом направлении реакция возможна при низких температурах                                                 |
| +                      | +          | $\pm$      | Реакция обратима. В прямом направлении реакция возможна при высоких температурах                                                |

1. При  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$  реакция протекает самопроизвольно. При сгорании любого вещества количество молекул газов увеличивается и выделяется теплота, энтропия растет, а энтальпия понижается.

2. При  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$  реакция протекает самопроизвольно при низких температурах, когда вклад энтропийного фактора в энергию Гиббса невелик. Это происходит при экзотермических процессах, в результате которых число молекул газов уменьшается и энтропия становится меньше.

3. При  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$  реакция протекает самопроизвольно за счет доминирования энтропийного фактора над ростом энтальпии, чему способствуют повышенные температуры. К таким процессам относят эндотермические реакции, в результате которых число молекул газов увеличивается.

4. При  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$  реакция ни при каких условиях не протекает самопроизвольно. Это эндотермические реакции, сопровождающиеся понижением энтропии.

Если в результате расчета энергии Гиббса получится, что данная конкретная реакция при стандартной температуре (298 К) не идет,

необходимо выяснить ее обратимость, т. е. возможность протекания процесса при других температурах.

Если реакция обратима (при  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , или  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ ), для определения температуры протекания реакции в прямом направлении необходимо вычислить температуру равновесия, когда  $\Delta G = 0$  – условие термодинамического равновесия

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{рав}}\Delta S = 0,$$

$$T_{\text{рав}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

Температуры, при которых возможны реакции, будут больше или меньше температуры равновесия.

Подобно стандартной энтальпии образования вещества  $\Delta H^0_{\text{обр}}$  в справочных таблицах имеются значения стандартных энергий Гиббса образования веществ при стандартной температуре  $\Delta G^0_{\text{обр}298}$ . Эту величину можно рассчитать по известному уравнению

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T_0\Delta S^0_{298}.$$

При этом  $\Delta G^0_{298}$  образования простых веществ (аналогично  $\Delta H^0_{298}$  образования простых веществ) равно нулю.

Зная значения стандартных энергий Гиббса образования отдельных веществ, можно по известному правилу (второе следствие из закона Гесса) рассчитать энергию Гиббса конкретной реакции

$$\Delta G^0_{\text{х.р}} = \sum \Delta G^0_{\text{обр(кон.прод)}} - \sum \Delta G^0_{\text{обр(исх.в-в)}}.$$

Значения стандартных термодинамических функций образования веществ несут определенную информацию об этих соединениях. По величине стандартной энтальпии образования вещества ( $\Delta H^0_{\text{обр}}$ ), ее знаку можно судить о прочности соединения. Так как  $\Delta H^0_{\text{обр}}$  характеризует энергию, которая выделяется (поглощается) в результате образования вещества из элементов, то соответственно для разрушения вещества на составные части (атомы) требуется такое же количество энергии, но взятой с противоположным знаком (первое следствие из закона Гесса).

Большинство нейтральных (молекулярных) соединений имеют знак «минус» у энтальпий образования. Это значит, что они являются экзотермическими, обладающими меньшим запасом энергии, чем элементарные вещества, из которых они получены. Чем более отрицательна величина энтальпии образования, тем больше требуется энергии для разрушения молекулы на элементарные атомы. Эндотер-

мическими являются некоторые группы соединений: гидриды, оксиды, нитриды, карбиды, металлы в газообразном состоянии, газообразные атомы неметаллов и небольшое число ионов в растворах. Для них  $\Delta H^0_{\text{обр}}$  имеет положительное значение.

Это значит, что такие соединения, атомы, ионы получены с затратой энергии. Следовательно, такие состояния вещества неустойчивы. Стандартная энтропия образования вещества ( $S^0_{\text{обр}}$ ) всегда положительная величина, и чем больше ее численное значение, тем менее упорядочено вещество. По величине стандартной энтропии образования можно судить об агрегатном состоянии того или иного соединения, о наиболее устойчивой модификации одного и того же вещества, разветвлении структуры молекулы и ряде других структурных особенностей химических соединений.

Рассмотрим термодинамическую систему с точки зрения ее фазового состава. Ранее говорилось, что гомогенная система – это однородная система, состоящая из реагирующих веществ, не разделенных поверхностями раздела, т. е. находящихся в одной фазе. Свойства такой системы одинаковы во всех ее частях, а сама она составляет единое целое. Гетерогенная же система состоит из реагирующих веществ, разделенных поверхностями раздела, т. е. находящихся в разных фазах.

**Фаза** представляет собой однородную часть равновесной системы, которая имеет одинаковые термодинамические свойства.

*Жидкой фазой* называют жидкую часть гетерогенной системы либо область существования вещества в жидком виде на диаграмме состояния. Жидкая фаза – это одно из возможных состояний термодинамической системы. *Твердой фазой* называют твердую часть гетерогенной системы либо область существования вещества в твердом виде на диаграмме состояния. Это также одно из возможных состояний термодинамической системы.

**Фазовые равновесия** – равновесия процессов перехода вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава. Фазовое равновесие является динамическим равновесием, при котором скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса. Термодинамическое условие фазового равновесия – равенство нулю изменения энергии Гиббса.

Для фазового равновесия соблюдается принцип Ле Шателье. Параметры, влияющие на состояние равновесия, – давление, температура и химический состав системы. Применение первого и второго законов термодинамики к фазовым равновесиям позволяет определить условия (температуру, давление и концентрации), при которых система находится в равновесии.

Физико-химические системы могут быть однокомпонентными и многокомпонентными.

Минимальное число индивидуальных веществ, из которых может быть построена система, называют компонентами.

*Компонент* – химически однородная составная часть системы, которая может быть выделена из системы.

Вещества, которые необходимы и достаточны для определения состава и свойств любых фаз системы, называют *независимыми компонентами*. Если в системе не протекают обратимые химические реакции, то число компонентов равно числу химических веществ в системе. При протекании химических реакций в системе число компонентов равно числу составляющих систему веществ минус число независимых химических реакций, связывающих эти вещества.

**Правило фаз Гиббса** связывает число фаз ( $\Phi$ ), число независимых компонентов ( $K$ ) и число степеней свободы ( $C$ ) равновесной системы

$$C = K + n + \Phi,$$

где  $n$  – число факторов, влияющих на фазовое равновесие.

Правило фаз определяет связь между числом внешних и внутренних факторов и количеством существующих фаз. Для химических систем из внешних факторов равновесия наибольшее значение имеют два фактора: давление и температура. Под внутренними факторами равновесия понимают число независимых компонентов системы  $K$ . Следовательно, общее число факторов, определяющих фазовое равновесие, равняется сумме внешних и внутренних факторов, т. е.  $K + 2$ . Число степеней свободы  $C$  определяется как разность между максимально возможным числом фаз, равным  $K + 2$ , и действительно существующим числом фаз в системе

$$C = (K + 2) - \Phi, \text{ или } \Phi + C = K + 2.$$

На основе правила фаз проводят построения диаграмм состояния.

Геометрически условия равновесия фаз представляют в виде фазовых диаграмм. Фазовые диаграммы изображают в координатах  $P - T - x$ , где  $x$  – мольные доли компонентов ( $x_i = n_i / \sum n_i$ ). В случае однокомпонентных систем  $x = 1$ , и фазовые диаграммы представляют в координатах  $P - T$ .

Пример фазовой диаграммы однокомпонентной системы – фазовая диаграмма воды.

**Диаграмма состояния, фазовая диаграмма** – это графическое описание всех возможных фазовых состояний термодинамической системы в системе основных параметров состояния – температуры, давления и состава. На рис. 3.2 представлена диаграмма состояния однокомпонентной системы воды.

**Тройная точка** – это точка на диаграмме состояния, соответствующая равновесному сосуществованию твердой, жидкой и газообразной фаз вещества. Точку на диаграмме состояния, характеризующую критическое состояние вещества, называют **критической точкой**. Состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкостью и насыщенным паром, т. е. когда плотность пара становится равной плотности жидкости, называют **критическим состоянием**.

Переход вещества из одной фазы в другую называют **фазовым переходом**. Он происходит при испарении, кристаллизации, плавлении и других процессах. Различают фазовый переход первого и второго рода. В первом случае плотность, энтальпия и другие термодинамические функции изменяются скачком, во втором указанные величины непрерывны, а скачок испытывают производные этих функций по давлению и температуре. Примерами фазового перехода первого рода служат все агрегатные превращения, второго – переход ферромагнетика в парамагнетик.

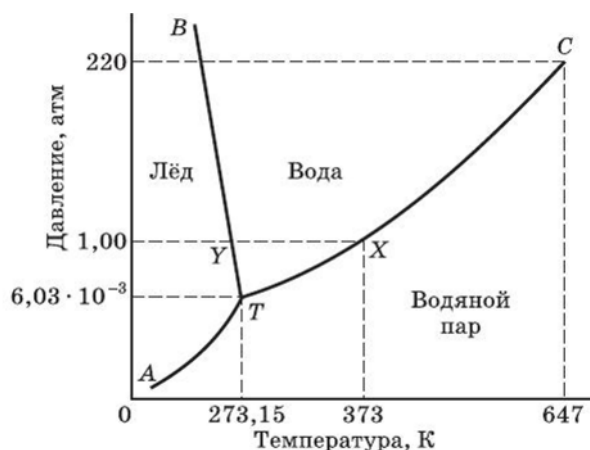


Рис. 3.2. Диаграмма состояния воды:  $AT$  – кривая возгонки (сублимации);  $TC$  – кривая кипения;  $BT$  – кривая плавления;  $T$  – тройная точка;  $C$  – критическая точка

## Вопросы для самоконтроля

1. Что такое система и фаза с точки зрения термодинамики?
2. Что называют гомогенной и гетерогенной системами?
3. В чем различие изолированной и неизолированной систем?
4. Какие известны термодинамические функции?
5. Чем термодинамические функции отличаются от параметров состояния?
6. Какие уравнения называют термохимическими?
7. Что такое тепловой эффект реакции?
8. В чем различие эндо- и экзотермических реакций?
9. Чем определяется внутренняя энергия?
10. В чем сущность первого закона термодинамики?
11. Каков физический смысл энтальпии?
12. Как взаимосвязаны энтальпия, теплота, работа?
13. Какое состояние термодинамической системы принято считать стандартным?
14. В чем сущность первого и второго законов термохимии?
15. Какое определение можно дать понятию энтропии?
16. В чем сущность второго закона термодинамики?
17. Как формулируют третий закон термодинамики?
18. Что такое энергия Гиббса?
19. При помощи какого критерия и как можно судить о направленности химического процесса?
20. Как влияют знаки изменения функций  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  на направление протекания химических реакций?
21. Что определяет правило фаз?
22. Что показывает диаграмма состояния?
23. При каких процессах происходит фазовый переход?

## Глава 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ

### 4.1. Сущность кинетики химических процессов

Химическая термодинамика позволяет предсказать принципиальную возможность или невозможность самопроизвольного протекания химических реакций, а также рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ. Однако реальная возможность реакции в значительной степени зависит также от скорости превращения исходных веществ в продукты реакции. Закономерности протекания химических реакций во времени изучает химическая кинетика.

Учение о скорости химических реакций и ее зависимости от различных факторов (концентрации реагентов, температуры, давления, катализатора и т. д.) называют *химической кинетикой*.

Химические реакции протекают с различной скоростью. Одни реакции заканчиваются в течение долей секунды (разложение взрывчатых веществ), другие продолжаются минутами, часами, сутками, третьи длятся десятки, сотни, тысячи лет (процессы, протекающие в земной коре).

Скорость конкретной реакции тоже может изменяться в широких пределах в зависимости от условий ее протекания (смесь водорода и кислорода при обычной температуре может сохраняться без изменений неограниченное время; при введении в нее соответствующего катализатора она реагирует весьма бурно; при 630 °С она реагирует и без катализатора).

Под *химической реакцией* обычно понимают процессы превращения одних веществ в другие. В их основе лежат акты перемещения атомов от одних молекулярных структур к другим и изменение электронных состояний взаимодействующих частиц. Такие процессы возможны только при столкновении атомов или молекул взаимодействующих веществ. В этом смысле химической реакцией можно считать любое изменение вещества, при котором образуются или разрываются связи между атомами. При химической реакции происходит деление как энергии, так и молекул при сохранении общего числа атомов (соблюдение закона сохранения).

В третьей главе при рассмотрении законов химической термодинамики было показано, что изменение свободной энергии Гиббса

определяет принципиальную возможность проведения химической реакции ( $\Delta G < 0$ ) и  $\Delta G$  является «движущей силой» химического процесса. Однако эту величину нужно считать лишь необходимым условием, но не достаточным для реального протекания процесса. В реальных условиях появляется ряд факторов, вызывающих своеобразное «сопротивление» протеканию химической реакции.

Принципиально возможные химические процессы не всегда осуществляются в действительности. Примером могут служить металлы (алюминий, цинк, хром и др.), которые должны были бы полностью окисляться кислородом воздуха, так как  $\Delta G$  этих процессов меньше нуля, однако изготовленные из них детали и конструкции длительное время эксплуатируются в атмосфере воздуха. То же самое можно сказать об углеводородах, которые, казалось бы, должны самопроизвольно гореть на воздухе, но на деле могут без изменения длительно пребывать в воздушной среде. Это объясняется тем, что процессы их окисления протекают очень медленно. В законах термодинамики фактор времени отсутствует, а в реальных условиях химические превращения протекают во времени.

Многие химические реакции – сложные, многостадийные процессы. Отдельные стадии реакции могут идти с большим трудом и этим обуславливать медленное протекание всего процесса. Образование отдельных промежуточных соединений может приводить к повышению энергии Гиббса, и эти стадии – своеобразный «барьер» на пути превращения исходных реагентов в продукты реакции.

При изучении химических реакций важно знать не только причины протекания той или иной реакции, но и механизм, по которому происходит превращение, а также глубину этого превращения.

Под **механизмом реакции** обычно понимают сам процесс превращения, т. е. прохождение исходных веществ через стадию или ряд стадий для превращения их в конечные продукты. Причем каждая стадия для своего успешного завершения требует, чтобы произошли все предыдущие стадии.

**Глубина превращения** (степень превращения) характеризует полноту превращения исходных веществ в продукты реакции. При изучении химических реакций было установлено, что для протекания химической реакции необходимы столкновения молекул. Число столкновений в секунду характеризует скорость реакции. В газах и

жидкостях столкновения происходят во всем объеме реакционной смеси, а в гетерогенных системах – на границе раздела фаз. Отсюда следует, что *скорость химической реакции равна числу актов взаимодействия за единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций)*.

При каждом элементарном акте взаимодействия число молекул исходных веществ уменьшается, а число молекул продуктов реакции увеличивается. Это означает, что в результате химической реакции изменяются концентрации (массы) как реагентов, так и образующихся веществ. На рис. 4.1 кривая *а* показывает уменьшение концентрации исходного вещества, а кривая *б* – увеличение концентрации продукта реакции с течением времени  $\tau$ .

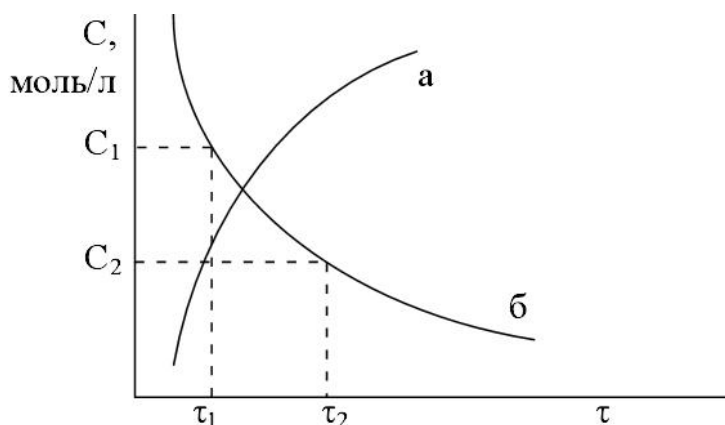


Рис. 4.1. Изменение концентраций с течением времени

Скорость реакции количественно можно характеризовать изменением концентрации любого участвующего в реакции вещества за единицу времени в единице реакционного пространства. В этом случае концентрацию, как правило, выражают в моль на литр, время – в секундах. Различают среднюю скорость реакции ( $v_{\text{ср}}$ ) и мгновенную ( $v_{\tau}$ ).

*Средняя скорость* ( $v_{\text{ср}}$ ) показывает изменение концентрации вещества (см. рис. 4.1) за определенный интервал времени от  $\tau_1$  до  $\tau_2$ . Она выражается следующим отношением:

$$v_{\text{ср}} = \pm(C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta \tau.$$

Знак «минус» относится к концентрациям исходных веществ и указывает на их убывание, а знак «плюс» относится к концентрациям продуктов реакции, которые возрастают.

*Мгновенная скорость* ( $v_\tau$ ) – это скорость реакции в данный момент времени  $\tau$ , ее можно назвать истинной скоростью. Для определения мгновенной скорости в данный момент времени необходимо вычислить изменение концентрации за бесконечно малый промежуток времени  $\Delta\tau \Rightarrow 0$ . Математически мгновенная скорость определяется производной от концентрации по времени. Она равна тангенсу угла наклона  $\alpha$  касательной к кривой, показывающей форму изменения концентраций от времени (рис. 4.2) в соответствующий момент (см. рис. 4.2, точка  $k$ ).

$$v_\tau = dc / d\tau = \operatorname{tg}\alpha.$$

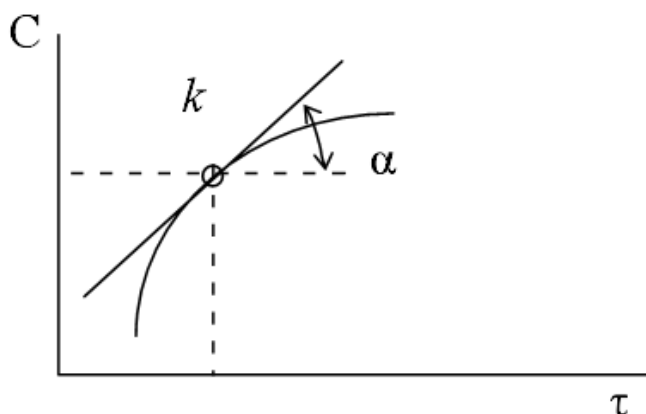


Рис. 4.2. Определение мгновенной скорости реакции

Величина угла наклона касательной будет убывать, следовательно, скорость реакции будет уменьшаться.

Для реакции  $A + B = D$

$$v_A = -dC_A / d\tau,$$

$$v_B = -dC_B / d\tau,$$

$$v_D = +dC_D / d\tau.$$

Если для определения скорости реакции брать за количество изменяющегося вещества количество моль, за единицу времени – секунды, за единицу реакционного пространства – литр (для гомогенных систем) и за единицу площади межфазового пространства – квадратный метр (для гетерогенных систем), то

скорость гомогенной реакции  $v_{\text{гомоген}}, \left[ \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{л}} \right],$

$$v_{\text{гомоген}} = \pm \frac{\Delta n}{\Delta \tau V},$$

скорость гетерогенной реакции  $v_{\text{гетероген}}, \left[ \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{м}^2} \right],$

$$v_{\text{гетероген}} = \pm \frac{\Delta n}{\Delta \tau S}.$$

Однако скорость реакции можно определить по любому компоненту. Выбор вещества обуславливается легкостью, удобством и точностью определения количества вещества в реакционной системе (например: объем выделенного газа, масса образующегося осадка, изменение кислотности раствора и др.).

На скорость химической реакции влияет множество факторов, прежде всего природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, давление (если в реакции участвуют газы), катализаторы (ингибиторы), дисперсность поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций), степень диффузии.

## 4.2. Факторы, влияющие на скорость гомогенных реакций

### 4.2.1. Химическая природа реагирующих веществ

Для того чтобы произошел химический процесс взаимодействия, частицам необходимо столкнуться. Столкнувшись, молекулы реагентов должны произвести рекомбинацию своих составных частей – атомов. Это значит, что в процессе столкновения должны разорваться химические связи в исходных молекулах и образоваться новые химические связи в молекулах продуктов реакции. Степень трудности разрушения химических связей в исходных реагентах зависит от энергии связи, а величина энергии связи является одним из основных качеств, характеризующих химическую природу вещества. Так, скорость реакций  $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$  и  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  будет разная, так как при всех одинаковых условиях энергия связи в молекуле фтора значительно меньше, чем в молекуле хлора. Следовательно, фтор будет легче распадаться на атомы и взаимодействовать с водородом. В понятие **природы реагирующих веществ** входит совокупность факторов, обуславливающих структуру и реакционную способность частиц, кото-

рой определяется специфика взаимодействия. Так, реакции с участием полярных молекул протекают быстрее, чем процессы между неполярными молекулами. Известно также, что при взаимодействии молекул большое влияние на скорость оказывает расположение функциональных групп.

Превращение веществ происходит за счет перераспределения электронных плотностей между составляющими их атомами, что приводит к разрушению старых и образованию новых химических связей.

#### 4.2.2. Концентрации реагирующих веществ

Как отмечалось выше, взаимодействие между молекулами реагентов может происходить только при их столкновениях: чем чаще происходят столкновения молекул, тем быстрее протекает реакция. Так как число столкновений зависит от концентрации, то с увеличением концентрации увеличивается и скорость реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется *законом действующих масс*, сформулированным норвежскими химиками К. Гульдбергом и П. Вааге. Было установлено, что этот закон справедлив только для элементарных реакций.

По сложности процесса взаимодействия реакции делят на *простые* (элементарные) и *сложные*. Простые реакции протекают в одну стадию по стехиометрическому уравнению. Сложные реакции протекают через ряд последовательных стадий, параллельных, цепных, сопряженных направлений, и таких реакций большинство.

*Закон действующих масс*, справедливый для элементарных (протекающих в одну стадию) реакций, имеет следующую формулировку: *скорость элементарной химической реакции при данной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции*.

Для реакции, записанной в общем виде,



скорость согласно закону действующих масс выражается следующим кинетическим уравнением:

$$v = kC_A^a C_B^b.$$

**Кинетическое уравнение** – это форма зависимости скорости реакций от концентраций реагентов. В этом уравнении  $C_A$  и  $C_B$  – молярные концентрации реагирующих веществ, моль/л;  $k$  – константа скорости реакции. Константа скорости реакции, равная скорости реакции  $v$  при концентрациях реагирующих веществ, равных единице, –  $C_A = 1$  моль/л,  $C_B = 1$  моль/л. Иначе говоря, константа скорости  $k$  – это удельная скорость реакции.

Константа скорости зависит от температуры, природы реагирующих веществ и катализатора, площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций), но не зависит от концентраций реагентов.

В зависимости от числа молекул (частиц), одновременно участвующих в элементарном химическом акте, определяют молекулярность реакции: моно-, би- и тримолекулярные реакции. В их элементарном акте участвуют соответственно одна, две и три молекулы

$N_2O_5 = NO_2 + NO + O_2$  – мономолекулярная реакция;

$2NO_2 = N_2O_4$  – бимолекулярная реакция;

$2NO + Cl_2 = 2NOCl$  – тримолекулярная реакция.

Кинетические уравнения этих реакций имеют вид

$$v = kC_{N_2O_5},$$

$$v = kC_{NO_2}^2,$$

$$v = kC_{NO}^2C_{Cl_2}.$$

Элементарный акт взаимодействия более трех молекул (частиц) практически неизвестен, поэтому четыре и более молекулярные реакции не встречаются.

Кроме молекулярности реакции в химической кинетике оперируют также понятием **порядок реакции** – это сумма показателей степеней концентрации веществ в кинетическом уравнении закона действующих масс.

Для реакций, приведенных выше, порядок реакции равен единице, двум и трем соответственно. Для сложных реакций порядок реакции, как правило, не равен сумме показателей степени – он определяется экспериментальным путем и может быть даже дробной величиной.

Размерность константы скорости реакции ( $k$ ) зависит от суммы показателей степеней концентрации веществ, т. е. от порядка реакции.

В реакциях 1-го порядка  $v = kC$  размерность  $k$  равна  $c^{-1}$ ,

в реакциях 2-го порядка  $v = kC^2$  размерность  $k$  равна л/моль · с,  
в реакциях 3-го порядка  $v = kC^3$  размерность  $k$  равна л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> · с.  
В реакциях  $n$ -го порядка размерность  $k$  равна л<sup>( $n-1$ )</sup>/моль<sup>( $n-1$ )</sup> · с.

Скорость сложных химических процессов, протекающих через ряд промежуточных реакций, обычно определяют по той промежуточной стадии, которая идет наиболее медленно.

#### 4.2.3. Влияние температуры и давления

На основании изучения большого числа химических реакций голландский ученый Я. Вант-Гофф установил следующее правило: *повышение температуры на каждые 10 °С увеличивает скорость гомогенных реакций в 2 – 4 раза*. Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 °С, называют **температурным коэффициентом скорости**, или коэффициентом Вант-Гоффа, и обозначают буквой  $\gamma$ . **Правило Вант-Гоффа** выражается формулой

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $v_{T_2}$  и  $v_{T_1}$  – скорости реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$  ( $T_2 > T_1$ );  $\gamma$  – температурный коэффициент реакции. Обычно в химических реакциях  $\gamma$  принимает значения от 2 до 4.

Уравнение Вант-Гоффа – упрощенное выражение зависимости скорости реакции от температуры. Более точную зависимость скорости от температуры определил шведский ученый С. Аррениус. Он показал, что константа скорости реакции  $k$  имеет следующую зависимость от температуры:

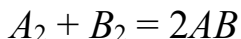
$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $k_0$  – постоянный множитель, не зависящий от температуры и концентрации и учитывающий фактор взаимной ориентации реагирующих частиц, уменьшается с ростом числа и сложности реагирующих частиц;  $e$  – основание натурального логарифма ( $e = 2,713$ );  $E_a$  – энергия активации, кДж/моль, – энергия, которую нужно сообщить молекулам (частицам), находящимся в исходном состоянии, чтобы они могли вступить в реакцию;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314$  Дж/моль · К);  $T$  – абсолютная температура, К.

Значение энергии активации (лежит в пределах 40 – 400 кДж/моль) определяет зависимость константы скорости реакции от природы реагирующих веществ: чем выше энергия активации, тем меньше константа скорости реакции при данной температуре. С другой стороны, чем выше энергия активации, тем сильнее зависит скорость реакции от температуры.

По теории Аррениуса химическая реакция может происходить только при столкновении активных частиц, имеющих такое количество энергии, которое необходимо для осуществления реакции, т. е. для преодоления сил отталкивания, возникающих между электронными оболочками частиц, и их взаимодействия. Активные частицы, прежде чем превратиться в конечный продукт, при столкновении друг с другом образуют промежуточную группировку, называемую **активированным комплексом**. Активированный комплекс – очень неустойчивое переходное состояние системы, в котором происходит перераспределение химических связей. Исходные химические связи разрушаются, и образуются продукты реакции.

Для реакции



процесс взаимодействия графически можно изобразить следующим образом (рис. 4.3).

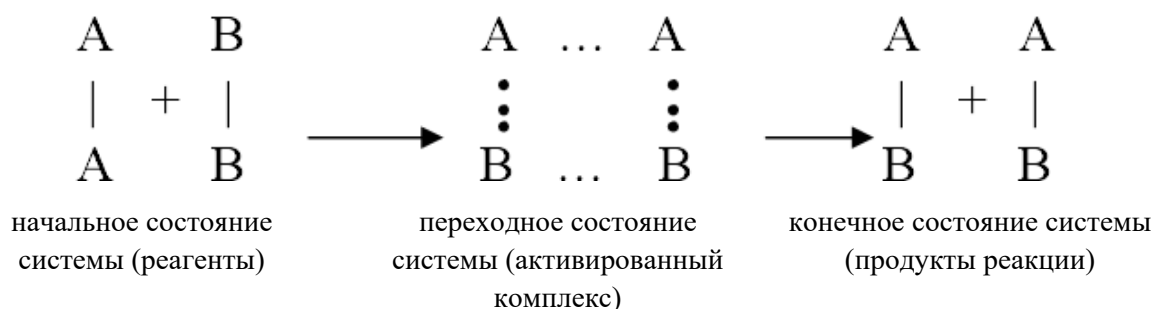


Рис. 4.3. Схема протекания реакции  $A_2 + B_2 = 2AB$

**Энергия активации**, входящая в уравнение Аррениуса, представляет собой разность между средней энергией реагирующих частиц и энергией активированного комплекса.

Энергию активации рассматривают как энергию, необходимую для перевода реагирующих веществ в некоторое переходное состояние (активированный комплекс), из которого система затем переходит в конечное состояние. В переходном состоянии система имеет более высокую энергию, чем в исходном и конечном состояниях.

Энергия активации имеет конкретное значение для каждого процесса и является величиной, характеризующей данную реакцию. Можно говорить о том, что она определяет влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции. Если сравнивать энергию активации и диссоциации веществ, то энергия активации по величине меньше, чем энергия диссоциации наименее прочной связи в молекулах реагирующих веществ. На рис. 4.4. представлена энергетическая схема для экзотермической реакции

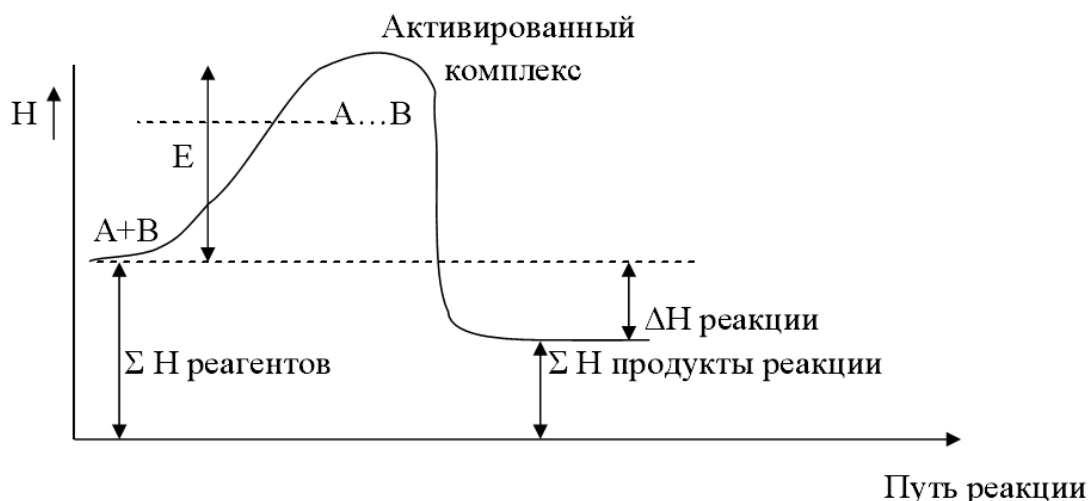
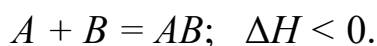


Рис. 4.4. Энергетическая схема хода реакции  $A + B = AB$

Активация молекул может быть осуществлена при нагревании или растворении вещества, выделении энергии в ходе самой реакции, поглощении ими квантов светового, радиоактивного, рентгеновского или другого излучения, под действием ультразвука, электрического разряда и даже при ударе о стенку сосуда.

При увеличении температуры увеличиваются кинетическая энергия молекул реагирующих веществ и соответственно число столкнове-

ний, приводящих к химическому превращению – разрыву связей в исходных веществах и образованию связей между атомами в продуктах реакции. Минимальный избыток энергии по сравнению со средней энергией частиц системы, которым должны обладать сталкивающиеся частицы для осуществления химического взаимодействия, называют **энергией активации**. Энергия активации обычно значительно превышает среднюю кинетическую энергию частиц и только небольшая часть молекул обладает энергией, достаточной для элементарного акта реакции. При повышении температуры количество «активных» молекул сильно возрастает, что приводит к увеличению скорости реакции.

Чем выше температура, тем больше доля молекул, обладающих энергией, большей  $E_a$ . Чем меньше значение  $E_a$ , тем больше доля «активных» молекул (рис. 4.5).

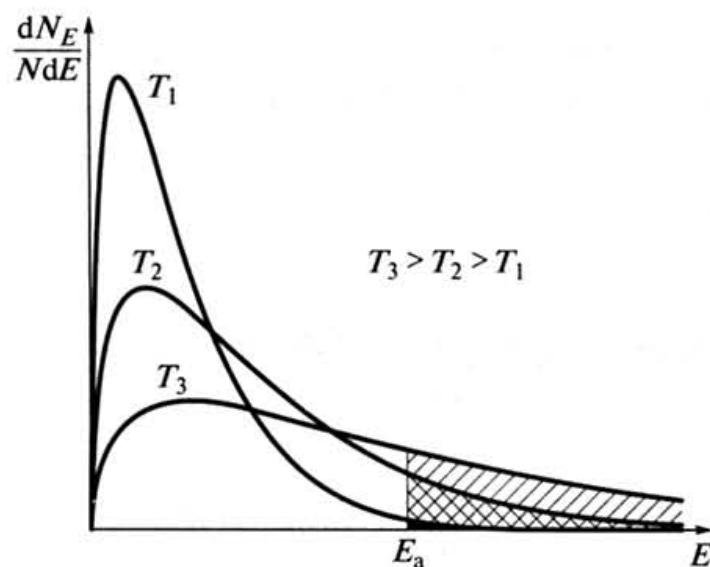


Рис. 4.5. Распределение молекул по энергии при различных температурах, где  $dN_E / (N dE)$  – доля молекул с энергией  $E_a$

Реакции с низкой энергией активации (менее 40 кДж/моль) проходят быстро уже при комнатной температуре (рис. 4.6, б). Реакции с высокой энергией активации (более 120 кДж/моль) имеют заметную скорость только при значительных температурах (рис. 4.6, а)

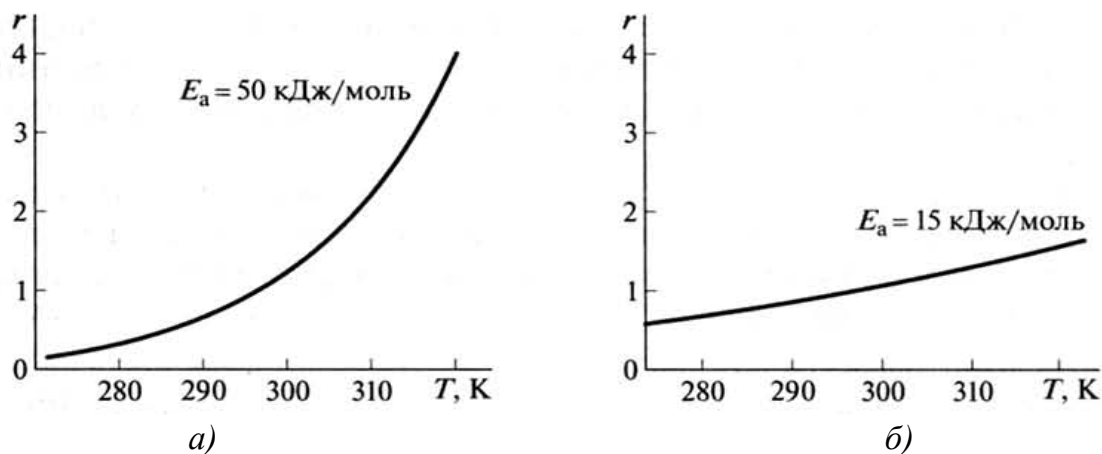


Рис. 4.6. Изменение скорости химической реакции в зависимости от температуры при большой (а) и малой (б) энергии активации

Для расчета энергии активации по экспериментальным данным строят зависимость логарифма константы скорости реакции ( $\ln k$ ) от величины  $1/T$  (рис. 4.7). Эта зависимость в данных координатах имеет линейный характер, поэтому величину энергии активации ( $E_a$ ) можно определить по тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\ln k - 1/T$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

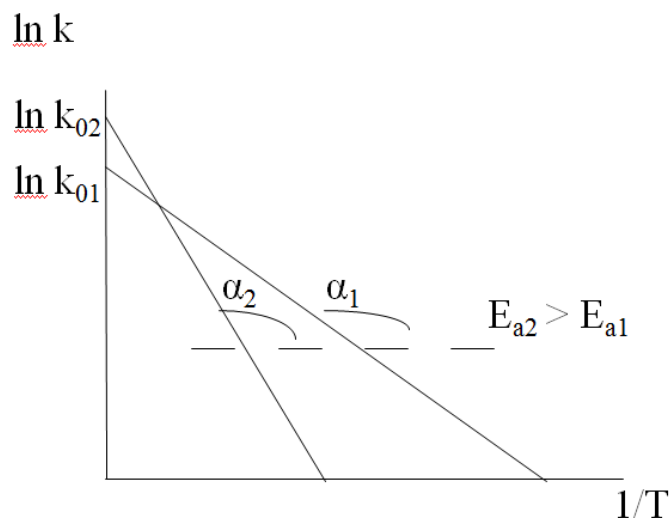


Рис. 4.7. Зависимость логарифма константы скорости реакции от величины, обратной абсолютной температуре

В случае взаимодействия газообразных реагентов на скорость реакции влияет также давление. Повышение давления равносильно

увеличению концентрации газов во всей системе. Соответственно, сжатие системы в два раза приводит к увеличению концентрации каждого из газов тоже в два раза, а понижение давления дает обратный эффект. Так как зависимость скорости простых реакций от концентраций определяется законом действующих масс, по этому закону можно оценить изменение скорости химической реакции при изменении давления в данной системе.

### 4.3. Гомогенный катализ

Скорость реакции часто зависит от присутствия в системе «постороннего» вещества, с которым реагенты способны образовывать промежуточные соединения (активированный комплекс) и этим ускорять реакцию. Такие вещества называют катализаторами.

**Катализатором** называют такое вещество, которое своим присутствием или участием в реакции изменяет скорость, но в конечном итоге выделяется в первоначальном (качественном и количественном) виде. Увеличение скорости реакции при помощи катализатора называют **катализом**. Если катализатор находится в таком же агрегатном состоянии, что и реагенты, и между взаимодействующими веществами и катализатором нет поверхности раздела, то такой катализ называют **гомогенным**.

Сущность гомогенного катализа состоит в следующем. Исходные вещества (реагенты), превращаясь в продукты реакции, должны преодолеть энергетический барьер, равный энергии активации ( $E_a$ ) (рис. 4.8).

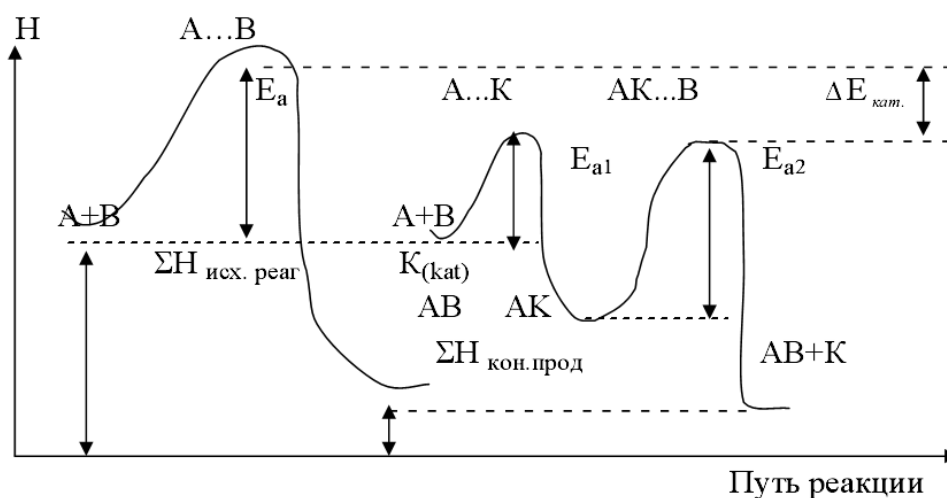


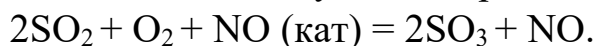
Рис. 4.8. Изменение энтальпии системы для реакции  $A + B = AB$  без катализатора и для каталитической реакции  $A + B + K = AB + K$

$E_a$  – энергия активации реакции без катализатора;  
 $E_{a1}$  и  $E_{a2}$  – энергии активации каталитической реакции;  
 $AK$  – соединение вещества катализатора с одним из реагентов;  
 $A \dots K$ ,  $AK \dots B$  – активированные комплексы каталитической реакции;  
 $A \dots B$  – активированный комплекс обычной (некаталитической) реакции;

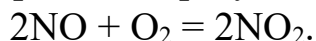
$\Delta E_{\text{кат}}$  – снижение энергии активации под действием катализатора.

При гомогенном катализе катализаторы уменьшают величину энергетического барьера вследствие взаимодействия катализатора с одним из реагентов. При этом образуется промежуточный комплекс. Затем этот промежуточный (активированный) комплекс взаимодействует со вторым реагентом, образуя конечные продукты и высвобождая катализатор в неизменном первоначальном виде.

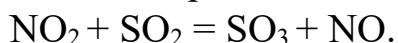
За счет образования промежуточного комплекса реагент – катализатор энергетический барьер уменьшается на величину  $\Delta E_{\text{кат}}$ . Примером гомогенного катализа может служить реакция окисления  $\text{SO}_2$  в нитрозном способе получения серной кислоты



Без катализатора реакция идет медленно и процесс неэффективен. Катализатор, оксид азота (II), первоначально взаимодействует с кислородом, образуя активированный комплекс  $\text{NO}_2$ ,



Затем это промежуточное соединение легко взаимодействует с оксидом серы (IV), окисляя его до  $\text{SO}_3$  и выделяя в первоначальном виде катализатор



Применение катализатора  $\text{NO}$  сопровождается уменьшением энергетического барьера на величину  $\Delta E_{\text{кат}}$  и значительно ускоряет реакцию.

#### 4.4. Особенности кинетики гетерогенных реакций

**Гетерогенные реакции** – это реакции между химическими реагентами, находящимися в различных агрегатных состояниях. К таким процессам относятся: горение топлива, взаимодействие металлов с кислотами, получение азотной кислоты абсорбцией оксидов азота

водой, выщелачивание кислотами руд, обработка нефтепродуктов серной кислотой и др.

Особенность гетерогенных процессов заключается в том, что взаимодействие между реагентами происходит на границе раздела фаз. На скорость таких реакций влияют как химические, так и физические факторы, к которым относятся величина поверхности раздела фаз и скорость переноса вещества из объема к границе раздела и от границы в объем. Для увеличения поверхности раздела фаз измельчают твердое вещество либо распыляют один из двух несмешивающихся жидких реагентов. Следовательно, на скорость гетерогенных реакций влияет *степень дисперсности* реагента. Так как твердое вещество в результате взаимодействия изменяет только свою массу (концентрация его всегда постоянна), то в кинетическое уравнение закона действующих масс концентрации твердых веществ не включают (либо приравнивают их к единице).

Химические реакции в гетерогенных системах протекают на поверхности раздела фаз. Для непрерывного течения реакции необходимы постоянная доставка реагента к поверхности раздела фаз и удаление с этой поверхности образовавшегося вещества. Таким образом, процесс химической реакции в гетерогенных системах включает в себя три последовательные стадии: диффузию реагента в зону взаимодействия, химическую реакцию, удаление продукта реакции.

В соответствии с теорией диффузии диффузионный поток тем интенсивнее, чем больше разность между концентрацией реагента в данной точке объема ( $C_0$ ) и в зоне реакции ( $C_p$ ), чем больше коэффициент диффузии ( $D$ ) и чем меньше толщина слоя ( $\delta$ ), через который происходит массопередача. В случае стационарного режима (т. е. режима, при котором за рассматриваемый промежуток времени на реакцию расходуется все вещество, доставленное к поверхности раздела фаз) скорость реакции ( $v$ ) рассчитывают по уравнению, связывающему скорость процесса с химическим ( $K$ ) и диффузионным ( $D / \delta = \beta$ ) факторами,

$$v = [K\beta / (K + \beta)]C_0.$$

В гетерогенной реакции лимитирующей стадией может быть либо сама химическая реакция, либо диффузионные процессы. В первом случае медленно протекает сама химическая реакция – т. е.  $K$  мало, а «химическое сопротивление»  $K^{-1}$  велико. Это означает, что про-

цесс протекает в так называемой *кинетической области* и для увеличения скорости процесса необходимо применять такие же способы воздействия на реакцию, как в гомогенных системах.

Во втором случае медленным является сам процесс переноса вещества – велико «диффузионное сопротивление»  $\beta^{-1}$ . Тогда для увеличения скорости процесса используют перемешивание.

Если взаимодействующие вещества и катализатор находятся в разных фазовых (агрегатных) состояниях, то такие процессы относятся к *гетерогенному катализу*. В гетерогенных каталитических реакциях катализатором является твердое вещество. Например, платиновый катализатор используется при окислении аммиака, катализаторы на основе меди и золота – при синтезе высокомолекулярных соединений (пластмасс и смол), катализаторы на основе цинка и хрома – при производстве метанола, ванадий – при получении серной кислоты и т. д.

Гетерогенный катализ включает несколько последовательных стадий:

- *первая стадия* – диффузия реагентов к катализатору;
- *вторая стадия* – адсорбция реагентов на поверхности катализатора (на этой стадии происходят изменения в электронном строении реагентов и снижается энергетический барьер);
- *третья стадия* – реакция на поверхности катализатора;
- *четвертая стадия* – десорбция продуктов реакции;
- *пятая стадия* – диффузия продуктов в объем.

Ускорение процесса при гетерогенном катализе, как и в случае гомогенного катализа, объясняется образованием активированного комплекса. Для увеличения поверхности катализатора его используют в виде порошка или наносят на пористые структуры. На выступающих точках (вершинах) катализатора, называемых активными центрами, молекулы реагентов не только адсорбируются, но и претерпевают изменения, в результате которых облегчается образование конечных продуктов. За счет уменьшения энергии активации при использовании катализаторов скорость реакции многократно возрастает.

Иногда для усиления эффективности катализатора применяют дополнительные вещества, называемые *промоторами*. Промоторы сами не являются катализаторами, но повышают активность катализаторов. Так, применяемый в производстве серной кислоты катализатор  $V_2O_5$  повышает свою активность в присутствии оксида бария или алюминия.

На скорость протекания гетерогенных реакций также влияют:

- *растворители*: влияние растворителя обусловлено многими факторами (Ван-дер-Ваальсовым и дисперсионным взаимодействиями, электростатическим взаимодействием между ионами и диполями, сольватацией и др.);

- *электрический разряд*: в этом случае скорость реакции пропорциональна мощности электрического разряда;

- *радиационное воздействие*: при прохождении ионизирующего излучения через вещество;

- *фотохимическое воздействие*: действие света.

Если постороннее вещество замедляет реакцию, то такой «отрицательный» катализатор называют **ингибитором**. Например, реакция разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  замедляется глицерином, т. е. глицерин является ингибитором разложения пероксида водорода.

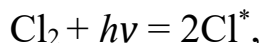
#### 4.5. Цепные реакции

*Цепные реакции* – одна из разновидностей класса сложных реакций. Если для других типов реакций скорость с течением времени уменьшается вследствие уменьшения концентрации реагентов, то у цепных реакций, наоборот, скорость со временем увеличивается.

**Цепной реакцией** называют химическое взаимодействие реагентов, в котором первоначально появившаяся активная частица (возбужденный атом или радикал) приводит не к одному, а к множеству превращений и передает свою энергию возбуждения вновь образовавшимся частицам.

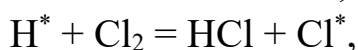
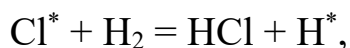
Появление первоначальной активной частицы (возбужденного атома или радикала) может произойти в результате любого энергетического импульса (кванта света, электрического разряда, электронного удара, местного повышения температуры). Каждая активная частица вызывает целую цепь последующих превращений и резко увеличивает скорость химического взаимодействия. Так, смесь водорода с хлором при комнатной температуре на рассеянном свете практически не взаимодействует. Но если на такую смесь подействовать прямым солнечным светом, то она начинает активно реагировать вплоть до взрыва.

Существуют два типа цепных реакций – реакции с *неразветвляющимися* и с *разветвляющимися цепями*. Примером первого типа цепных реакций служит процесс синтеза хлорида водорода. При освещении смеси газообразных хлора и водорода под действием кванта света молекула хлора распадается на две активные частицы. Происходит зарождение цепи



где  $\text{Cl}^*$  – активная частица.

Далее активный хлор  $\text{Cl}^*$  приводит в действие механизм развития цепи



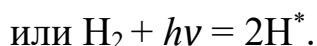
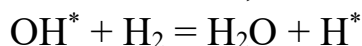
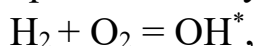
Каждая молекула активного хлора (частица  $\text{Cl}^*$ ) может привести к образованию до  $10^4$  молекул  $\text{HCl}$ . Реакция между хлором и водородом представляет собой длинную цепь последовательно протекающих элементарных процессов.

Обрыв цепи возможен при столкновении двух одинаковых частиц

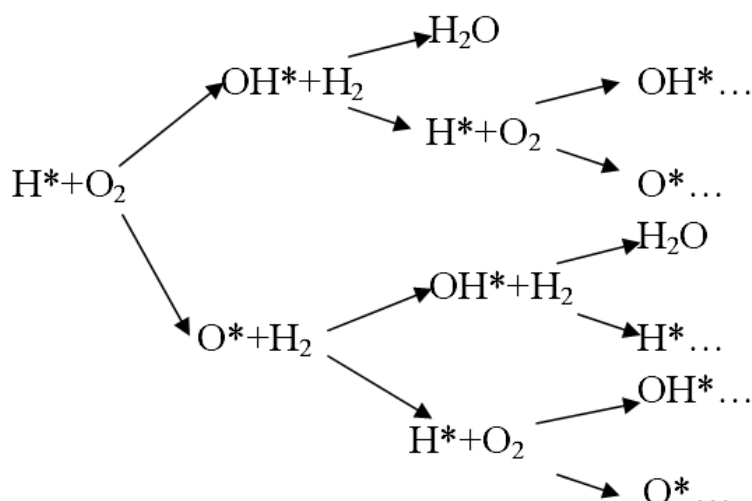


Однако вероятность такого процесса мала, так как образование молекул из атомов сопровождается выделением энергии, которая вновь приводит к разрыву образующихся связей, и процесс взаимодействия между водородом и хлором идет до конца. Для обрыва цепи необходимо осуществить отвод энергии.

Реакции с разветвляющимися цепями отличаются от реакций с неразветвляющимися цепями тем, что возникновение одного сводного радикала может привести к образованию сразу нескольких активных частиц, и процесс начинает развиваться лавинообразно. Пример такой реакции – окисление водорода кислородом. Начало цепи дает при определенных условиях реакция



Далее идет развитие и разветвление цепи



Приведенный механизм типичен для реакций, идущих со взрывом. Увеличение числа активных центров определяется «коэффициентом размножения». Если этот коэффициент больше единицы (1,1 – 1,2), то скорость реакции непрерывно нарастает и процесс переходит в фазу взрыва.

Механизм цепных реакций очень сложен. На развитие реакции влияет скорость зарождения активных частиц, разветвления цепи, ее обрыва, а также ряд внешних факторов: давление, температура, скорость отвода тепла.

### Вопросы для самоконтроля

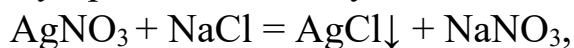
1. Чем определяется скорость реакции?
2. В чем различие средней и мгновенной скоростей химической реакции?
3. Какие факторы влияют на скорость химических реакций?
4. В чем сущность закона действующих масс?
5. Что называют порядком реакции?
6. Как влияет температура на скорость реакции?
7. Каков физический смысл константы скорости и температурного коэффициента скорости?
8. Что такое энергия активации?
9. Что такое катализатор?
10. Каковы сущность и механизм гомогенного катализа?
11. Какие факторы и как влияют на скорость гетерогенных реакций?
12. Как влияет давление на скорость реакций с участием газов?
13. В чем отличие гетерогенного катализа от гомогенного?
14. В чем сущность цепных реакций?
15. В чем заключается механизм протекания цепных реакций?

## Глава 5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### 5.1. Причины обратимости химических процессов

Самопроизвольно протекающие химические реакции разделяют на необратимые и обратимые.

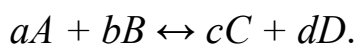
**Необратимые реакции** протекают только в одном направлении. В таких реакциях исходные вещества (реагенты) практически полностью превращаются в стехиометрическом соотношении в продукты реакции. Необратимости реакции способствуют условия, при которых хотя бы один из продуктов реакции удаляется из реакционной зоны в виде газообразного вещества или осадка либо представляет собой малодиссоциирующее в реакционной среде соединение. По такому механизму происходят следующие взаимодействия:



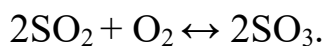
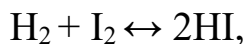
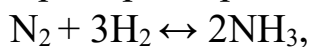
При этом чем менее растворимым является продукт реакции, тем труднее диссоциирует малорастворимое соединение и тем полнее протекает необратимая реакция. Необратимую реакцию нельзя повернуть в обратную сторону без ввода новых реагентов и без затрат энергии.

Наряду с этим существует множество реакций, которые не идут до полного превращения реагентов в продукты реакции, и взаимодействие как бы прекращается на определенном этапе – в реакционной смеси обнаруживаются как продукты реакции, так и исходные вещества. На самом деле реакция не прекращается, а с определенного момента времени продукты реакции начинают взаимодействовать и образовывать (выделять) исходные вещества, т. е. начинает протекать обратная реакция. Такие реакции называют обратимыми.

**Обратимыми** называют реакции, которые при данных условиях одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях,



Примеры обратимых реакций:



В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства ставят противоположно направленные стрелки, указывающие на обратимость процесса.

Обратимые реакции характеризуются химическим равновесием. Под химическим равновесием понимают неизменение во времени (при постоянных давлении, объеме и температуре) состояния системы, содержащей вещества, способные к химическому взаимодействию. Иными словами, *химическим равновесием называют состояние системы, при котором скорость образования продуктов реакции равна скорости их превращения в исходные реагенты*. Химическое равновесие является динамическим, т. е. его установление не означает прекращения реакции.

Различают истинное и кажущееся (метастабильное) равновесия.

*Истинное* химическое равновесие характеризуется следующими признаками:

- состояние системы остается неизменным во времени при отсутствии внешних воздействий;
- состояние системы не зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию, т. е. равновесие достигается как при прямой, так и при обратной реакции;
- состояние системы изменяется под влиянием внешних воздействий, как бы малы они ни были, т. е. малейшее внешнее воздействие смещает равновесие в ту или другую сторону.

Термодинамическое условие наступления истинного равновесия процесса – равенство нулю изменения свободной энергии Гиббса

$$\Delta G^0_{\text{х.р}} = 0.$$

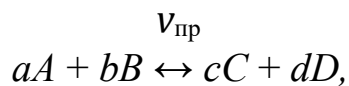
*Кажущееся (метастабильное)* равновесие – такое состояние системы, при котором из-за некоторых тормозящих факторов химическая реакция не доходит до состояния истинного равновесия. Торможение химической реакции может происходить как в самом начале процесса, так и через некоторое время, если возникают тормозящие факторы. Метастабильное равновесие отличается от истинного тем, что при устранении «тормозящих» факторов реакция идет до достижения истинного равновесия. Для истинного равновесия  $\Delta G^0_{\text{х.р}} = 0$ , а для метастабильного  $\Delta G^0_{\text{х.р}} < 0$ .

Хотя при химическом равновесии  $\Delta G^0 = 0$  взаимодействие веществ не прекращается и реакция продолжается. Молекулы реагентов

движутся и, соударяясь, образуют новые вещества, которые от дальнейших соударений снова распадаются на исходные реагенты. Равновесное состояние – это такое состояние, при котором число образовавшихся молекул продукта реакции равно числу распавшихся молекул.

Состояние химического равновесия любой равновесной системы сохраняется до тех пор, пока сохраняются в неизменном виде внешние факторы (температура, давление) и в систему не вводятся дополнительно никакие вещества – ни реагенты, ни продукты реакции.

Рассмотрим химическое равновесие с точки зрения закона действующих масс. Для обратимого процесса, описываемого в общем виде уравнением



скорость прямой реакции ( $v_{\text{пр}}$ ) с течением времени уменьшается, а скорость обратной ( $v_{\text{обр}}$ ) – увеличивается (рис. 5).

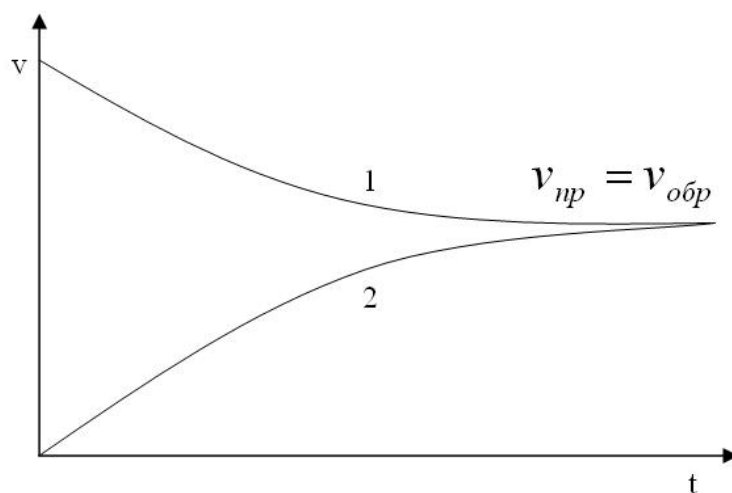


Рис. 5. Изменение скорости прямой (1) и обратной (2) реакций с течением времени

Кинетические уравнения прямой и обратной реакций для данного процесса будут иметь вид

$$v_{\text{пр}} = k_1[A]^a[B]^b,$$

$$v_{\text{обр}} = k_2[C]^c[D]^d.$$

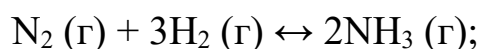
В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны ( $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ ), следовательно

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d.$$

Выразим из данного равенства отношение констант скоростей прямой и обратной реакций ( $k_1$  и  $k_2$ ), обозначив его  $K = k_1 / k_2$ . Поскольку константы скорости реакций  $k_1$  и  $k_2$  при данных температуре и давлении не меняются, то и их отношение ( $K$ ) также будет величиной постоянной, называемой *константой химического равновесия*

$$K = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b.$$

Для конкретной равновесной системы



выражение константы равновесия будет иметь вид

$$K = [\text{NH}_3]^2/[\text{N}_2][\text{H}_2]^3.$$

Для равновесных систем закон действующих масс может быть сформулирован следующим образом: *химическое равновесие устанавливается, когда произведение концентраций продуктов реакции, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, деленное на произведение концентраций реагентов, возведенных в соответствующие степени, становится постоянной величиной при определенных условиях.*

Константа равновесия количественно характеризует химическое равновесие и определяется только значениями равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции. Константа равновесия не зависит от начальных концентраций реагирующих веществ, от пути реакции и ее механизма, но зависит от температуры. Зная величину константы равновесия и исходные концентрации реагентов, можно рассчитать равновесные концентрации всех веществ.

Константа химического равновесия связана с изменением стандартной энергии Гиббса данной реакции ( $\Delta G^0$ ) следующим уравнением:

$$\Delta G^0_{\text{x.p}} = -RT \ln K = -2,3RT \lg K_T.$$

При стандартной температуре 25 °C ( $T = 298 \text{ K}$ )

$$\Delta G^0_{298} = -5,69 \lg K_{298} \text{ кДж/моль.}$$

## 5.2. Факторы, влияющие на химическое равновесие

Достижение истинного химического равновесия в химическом процессе энергетически выгодно, так как изменение свободной энергии Гиббса равно нулю

$$\Delta G_{\text{х.р}} = 0.$$

Однако при промышленном технологическом процессе установление равновесия между продуктами реакции и реагентами экономически невыгодно, так как снижает выход конечного продукта. Поэтому в реальных условиях важно сместить равновесие в сторону получения максимального количества продукта реакции. Такого эффекта можно добиться изменением условий, при которых установлено равновесие.

Экспериментально установлено, что при изменении концентраций веществ, давления в реакторе и температуры проведения процесса изменяется скорость как прямой, так и обратной реакции: равновесие в системе нарушается, и происходит его смещение в сторону той реакции, скорость которой больше. Спустя некоторое время система снова приходит в состояние равновесия, но уже отвечающее новым, изменившимся, условиям.

Таким образом, смещение равновесия в сторону прямой или обратной реакции означает, что при изменении соответствующих условий увеличивается скорость либо прямой, либо обратной реакции. Ниже рассмотрены основные факторы, влияющие на равновесие.

### 5.2.1. Изменение концентраций реагентов

Для гомогенной равновесной системы



при неизменных давлении и температуре изменение концентраций веществ приводит к смещению равновесия. Для данного процесса константа равновесия имеет вид

$$K = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b.$$

Как указывалось выше, константа равновесия при неизменной температуре есть величина постоянная. При увеличении концентрации исходных веществ – реагентов  $A$  и  $B$  – равновесие смещается вправо, т. е. в сторону увеличения концентраций продуктов реакции.

Этот вывод следует из анализа выражения константы равновесия. Так как константа равновесия ( $K$ ) – величина постоянная, то при увеличении концентрации реагентов  $[A]$  и  $[B]$ , стоящих в знаменателе, должен увеличиваться числитель, т. е. концентрации продуктов реакции  $[C]$  и  $[D]$ . Происходит увеличение скорости прямой реакции с получением дополнительного количества конечных продуктов. При этом, естественно, уменьшается концентрация исходных веществ; следовательно, при увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону прямой реакции, т. е. реакции, расходуемой добавленное количество реагентов до установления нового равновесия.

Сместить равновесие вправо можно также путем вывода части получаемых продуктов из реакционной зоны – в этом случае при уменьшении концентрации веществ  $[C]$  и  $[D]$  равновесие смещается в сторону прямой реакции, идущей с уменьшением концентрации исходных веществ.

### 5.2.2. Изменение температуры и давления

*Изменение температуры.* Для выяснения влияния температуры на смещение равновесия конкретной равновесной системы необходимо знать энтальпию рассматриваемой системы. Если прямая реакция эндотермическая, т. е. идет с поглощением теплоты ( $+\Delta H$ ), то обратная реакция будет экзотермической ( $-\Delta H$ ), и наоборот. При повышении температуры ускоряются как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. Для обратимых реакций энергия активации эндотермического процесса больше энергии активации экзотермического процесса. Чем больше энергия активации, тем сильнее скорость реакции зависит от температуры. Следовательно, при увеличении температуры происходит смещение химического равновесия в сторону эндотермической реакции, так как в результате этой реакции поглощается теплота и система охлаждается. Понижение температуры смещает равновесие в сторону протекания экзотермической реакции.

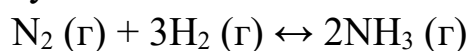
Для системы



повышение температуры смещает равновесие вправо ( $\rightarrow$ ), в сторону прямой реакции, а понижение температуры – влево ( $\leftarrow$ ), в сторону обратной реакции.

Чем больше по абсолютной величине тепловой эффект реакции, тем сильнее влияет изменение температуры на смещение равновесия. Если же тепловой эффект реакции близок к нулю, то возможна даже перемена его знака при изменении температуры. Тогда соответственно изменится и влияние температуры на положение состояния равновесия.

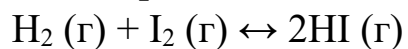
*Изменение давления.* Изменение давления влияет на состояние равновесия систем, содержащих газообразные вещества, – оно равноценно изменению концентрации всех газообразных веществ. Это значит, что в большей мере изменяется скорость той реакции, в которой участвует большее количество молекул газов. Если в системе



повысить давление в два раза, то в два раза увеличится и концентрация каждого вещества. Однако молекул исходных веществ больше, чем молекул продукта реакции, следовательно, скорость прямой реакции будет выше скорости обратной реакции, и поэтому равновесие смещается вправо, в сторону прямой реакции. Понижение давления дает противоположный эффект.

Таким образом, можно сделать общий вывод: повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, содержащей меньшее число молей газа, а понижение давления – в сторону реакции, в которой участвует большее число молей газообразных продуктов.

Чем больше изменение объема системы в прямой реакции, тем больше влияние давления на сдвиг равновесия, но если в процессе взаимодействия объем системы не меняется, то изменение давления не влияет на равновесие. Например, в системе



изменение давления не смещает равновесие, так как и до реакции, и после объем не изменяется.

*Влияние катализатора.* Введение в систему катализатора не приводит к смещению равновесия, так как он не является ни реагентом, ни продуктом реакции. Катализатор в одинаковой степени изменяет скорость как прямой, так и обратной реакции. Этим он способствует быстрейшему достижению химического равновесия, т. е. обеспечивает достижение химического равновесия за меньший промежуток времени.

Проанализировав влияние основных факторов на состояние равновесия, можно сделать некоторый общий вывод: изменение внешних условий, при которых система находится в равновесии, приводит к смещению равновесия в сторону реакции, противодействующей вызванному изменению. Это универсальное правило для обратимых химических систем, сформулированное французским ученым А. Ле Шателье, позднее было теоретически обосновано Ф. Брауном и получило название *принципа Ле Шателье – Брауна*.

Суть *принципа Ле Шателье – Брауна* заключается в следующем: *если на систему, находящуюся в истинном химическом равновесии, воздействовать извне путем изменения какого-либо параметра, влияющего на равновесие (концентрации, давления, температуры), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая способствует восстановлению первоначального состояния системы.*

### **5.2.3. Особенности равновесия в гетерогенных системах**

Реакции между веществами, находящимися в различных агрегатных состояниях, протекают на поверхности раздела фаз. Если в равновесную систему добавить какое-либо вещество в твердом состоянии, то это не приведет к смещению равновесия, так как концентрация этого вещества постоянна, независима от величины его массы. В остальном принцип Ле Шателье – Брауна действует в соответствии с рассмотренными ранее положениями.

Химическая реакция в любой неживой или живой системе самопроизвольно протекает только в направлении, ведущем к достижению равновесия. После достижения равновесия изменений в системе не наблюдается.

Системы лабораторных и промышленных химических процессов относят к системам закрытого типа. В этих системах, как правило, может происходить обмен с окружающей средой только энергией, но за границы системы вещество не проникает. Что же касается живых систем, то микро- и макроэкосистемы являются открытыми системами, так как они обмениваются с окружающей средой как энергией, так и веществом. Существующее или возникающее равновесие в этих

системах зачастую носит временный характер, т. е. такие системы являются условно равновесными, или квазиравновесными. Однако для них также выполняется принцип Ле Шателье – Брауна.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какие реакции называют обратимыми и необратимыми?
2. Что такое химическое равновесие?
3. Чем отличается кажущееся равновесие от истинного?
4. В чем сущность константы равновесия?
5. Какие факторы влияют на состояние химического равновесия?
6. Как формулируется закон действующих масс?
7. В чем сущность принципа Ле Шателье?
8. Как влияет температура на состояние химического равновесия?
9. Как влияет давление на состояние химического равновесия?
10. Каковы особенности равновесия в гетерогенных системах?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия как одна из базовых естественнонаучных дисциплин составляет основу современного образования. Химическое образование в настоящее время имеет важное значение в масштабах общества, производства, в жизни каждого человека. Задача общего и высшего профессионального химического образования – развитие профессиональных компетенций преподавателя химии.

Важным фактором модернизации российского образования стал переход на двухуровневую систему в соответствии с ФГОС ВО. Основной вид учебных занятий – самостоятельная работа над учебным материалом. Она складывается из изучения материала по учебникам и учебным пособиям.

Учебное пособие по дисциплине «Термодинамические и кинетические аспекты неорганической химии» предназначено для изучения химических понятий, методов и теоретических систем в хронологическом и логическом аспектах с учетом достижений современной педагогической теории и практики, основных принципов организации учебного процесса в вузе, особенностей преподавания химических дисциплин.

В пособии содержатся теоретические сведения о развитии химических знаний и понятийного аппарата химии в связи с историческим процессом развития человеческого общества и достижениями в других областях знания. Они вводятся последовательно согласно логике дисциплины и основным разделам курса. Изучение материала пособия позволяет сформировать у студентов, будущих специалистов, профессиональные компетенции.

## РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – СПб. : Лань, 2021. – 744 с. – ISBN 978-5-8114-6983-3.
2. *Коровин, Н. В.* Общая химия. Теория и задачи : учеб. пособие для вузов / Н. В. Коровин. – СПб. : Лань, 2021. – 492 с. – ISBN 978-5-8114-7334-2.
3. *Саргаев, П. М.* Неорганическая химия / П. М. Саргаев. – СПб. : Лань, 2021. – 384 с. – ISBN 978-5-8114-1455-0.
4. *Лучинский, Г. П.* Курс химии : учеб. для инженерно-техн. вузов / Г. П. Лучинский. – М. : Высш. шк., 1985. – 416 с.
5. *Кудрявцев, А. А.* Составление химических уравнений : учеб. пособие для высш. техн. учеб. заведений / А. А. Кудрявцев. – М. : Высш. шк., 1991. – 320 с.
6. *Суворов, А. В.* Общая химия : учеб. пособие для вузов / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб. : Химия, 1995. – 624 с. – ISBN 5-7245-1018-9.
7. *Павлов, Н. Н.* Теоретические основы общей химии : учеб. пособие для вузов / Н. Н. Павлов. – М. : Высш. шк., 1978. – 304 с.
8. *Общая химия : учебник / под ред. Е. М. Соколовской, Л. С. Гудзея.* – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 640 с.
9. *Ремсден, Э. Н.* Начала современной химии / Э. Н. Ремсден. – М. : Химия, 1989. – 784 с.
10. *Зайцев, О. С.* Общая химия. Состояние веществ и химические реакции / О. С. Зайцев. – М. : Химия, 1990. – 332 с.
11. *Глинка, Н. Л.* Общая химия / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 1985. – 704 с.
12. *Новиков, Г. И.* Общая химия / Г. И. Новиков. – М. : Высш. шк., 1988. – 256 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

## Растворимость кислот, солей и оснований в воде

|                                              | H <sup>+</sup> | Li <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Sn <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> |
|----------------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ОН <sup>-</sup>                              | —              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | М                | Н                | М                | Н                | Н                | Н                | Н                | Н                | Н                | —               | —                | Н                | Н                | Н                |
| F <sup>-</sup>                               | Р              | М               | Р              | Р               | Р                            | М                | Н                | Н                | Н                | М                | Н                | Н                | Н                | Р                | Р                | Р               | —                | Н                | Р                | Р                |
| Cl <sup>-</sup>                              | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Н               | Р                | М                | Р                | Р                |
| Br <sup>-</sup>                              | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Н               | М                | М                | Р                | Р                |
| I <sup>-</sup>                               | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | ?                | Р                | ?                | Р                | Р                | Н               | Н                | Н                | М                | ?                |
| S <sup>2-</sup>                              | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | —                | —                | —                | Н                | —                | —                | Н                | —                | Н                | Н                | Н               | Н                | Н                | Н                | Н                |
| HS <sup>-</sup>                              | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?               | ?                | ?                | ?                | ?                |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Н                | Н                | М                | Н                | ?                | —                | Н                | ?                | ?                | М                | Н               | Н                | Н                | ?                | ?                |
| HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | Р              | ?               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?               | ?                | ?                | ?                | ?                |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Н                | М                | Р                | Н                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | М               | —                | Н                | Р                | Р                |
| HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | ?                | ?                | ?                | —                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?               | ?                | Н                | ?                | ?                |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р               | Р                | Р                | —                | Р                |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                 | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?                | М               | ?                | ?                | ?                | ?                |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                | Р              | Н               | Р              | Р               | —                            | Н                | Н                | Н                | Н                | Н                | Н                | Н                | Н                | Н                | Н                | Н               | Н                | Н                | Н                | Н                |
| HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | Р              | ?               | Р              | Р               | Р                            | Н                | Н                | М                | Н                | ?                | ?                | Н                | ?                | Н                | ?                | ?               | ?                | М                | Н                | ?                |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | ?                | ?                | Р                | ?                | Р                | Р                | Р               | ?                | —                | ?                | ?                |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Н                | Н                | Н                | Н                | ?                | ?                | Н                | —                | Н                | Н                | Н               | Н                | Н                | ?                | Н                |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | ?                | ?                | Р                | ?                | ?                | ?                | ?               | ?                | Р                | ?                | ?                |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>             | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | —                | Р                | Р                | —                | Р                | Р                | Р               | Р                | Р                | —                | Р                |
| SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | Н              | Н               | Р              | Р               | ?                            | Н                | Н                | Н                | Н                | ?                | ?                | Н                | ?                | Н                | Н                | ?               | ?                | Н                | ?                | ?                |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?                | ?               | ?                | ?                | ?                | ?                |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | М                | Р                | ?                | Н                | ?                | ?                | ?                | Р                | ?                | ?                | Н               | Н                | М                | ?                | Р                |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Н                | Р                | Р                | Н                | ?                | ?                | ?                | Н                | Н                | Н                | Н               | Н                | Н                | Н                | Н                |
| ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | ?                | ?                | Р                | Р                | Р               | Р                | Р                | ?                | Р                |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | Р              | Р               | Р              | Р               | Р                            | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р                | Р               | Р                | Р                | ?                | Р                |

**Примечания:** «Р» – растворяется (> 1 г на 100 г H<sub>2</sub>O); «М» – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H<sub>2</sub>O); «Н» – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г воды); «—» – в водной среде разлагается; «?» – нет достоверных сведений о существовании соединений.

**Плотность растворов некоторых неорганических кислот  
и щелочей в воде при 20 °С**

| Плотность, г/см <sup>3</sup> | Содержание растворенного вещества, мас. доли % |                  |                                |        |        |
|------------------------------|------------------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------|--------|
|                              | HCl                                            | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KOH    | NaOH   |
| 1,000                        | 0,360                                          | 0,3296           | 0,261                          | 0,197  | 0,159  |
| 1,010                        | 2,364                                          | 2,1640           | 1,731                          | 1,295  | 1,040  |
| 1,020                        | 4,388                                          | 3,9820           | 3,242                          | 2,380  | 1,940  |
| 1,030                        | 6,433                                          | 5,7840           | 4,746                          | 3,480  | 2,840  |
| 1,040                        | 8,490                                          | 7,5300           | 6,237                          | 4,580  | 3,740  |
| 1,050                        | 10,520                                         | 9,2590           | 7,704                          | 5,660  | 4,650  |
| 1,060                        | 12,510                                         | 10,9700          | 9,129                          | 6,740  | 5,560  |
| 1,070                        | 14,500                                         | 12,6500          | 10,560                         | 7,820  | 6,470  |
| 1,080                        | 16,470                                         | 14,3100          | 11,960                         | 8,890  | 7,380  |
| 1,090                        | 18,430                                         | 15,9500          | 13,360                         | 9,960  | 8,280  |
| 1,100                        | 20,390                                         | 17,5800          | 14,730                         | 11,030 | 9,190  |
| 1,110                        | 22,330                                         | 19,1900          | 16,080                         | 12,080 | 10,100 |
| 1,120                        | 24,250                                         | 20,7900          | 17,430                         | 13,140 | 11,010 |
| 1,130                        | 26,200                                         | 22,3800          | 18,760                         | 14,190 | 11,920 |
| 1,160                        | 32,140                                         | 27,0000          | 22,670                         | 17,290 | 14,640 |
| 1,170                        | 34,180                                         | 28,5100          | 23,950                         | 18,320 | 15,540 |
| 1,180                        | 36,230                                         | 30,0000          | 25,210                         | 19,350 | 16,440 |
| 1,190                        | 38,320                                         | 31,4700          | 26,470                         | 20,370 | 17,340 |
| 1,200                        | —                                              | 32,9400          | 27,720                         | 21,380 | 18,250 |
| 1,250                        | —                                              | 40,5800          | 33,820                         | 26,340 | 22,820 |
| 1,300                        | —                                              | 48,4200          | 39,670                         | 31,150 | 27,410 |
| 1,350                        | —                                              | 56,9500          | 45,260                         | 35,820 | 32,100 |
| 1,400                        | —                                              | 66,9700          | 50,490                         | 40,370 | 36,990 |
| 1,450                        | —                                              | 79,4300          | 55,450                         | 44,790 | 42,070 |
| 1,500                        | —                                              | 96,7300          | 60,160                         | 49,100 | 47,330 |
| 1,600                        | —                                              | —                | 69,090                         | —      | —      |
| 1,700                        | —                                              | —                | 77,630                         | —      | —      |
| 1,800                        | —                                              | —                | 87,690                         | —      | —      |
| 1,835                        | —                                              | —                | 95,720                         | —      | —      |
| 1,840                        | —                                              | —                | 96,000                         | —      | —      |

**Константы ионизации кислот**  
**Значения  $K_a$  приведены для температуры 298,15 К**

| Кислота                    | Формула                  | $K_a$                 | $pK = -\lg K_a$ |
|----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------|
| Азотистая                  | $\text{HNO}_2$           | $6,90 \cdot 10^{-4}$  | 3,16            |
| Борная                     | $\text{H}_3\text{BO}_3$  | $7,10 \cdot 10^{-10}$ | 9,15            |
| Бромноватая                | $\text{HBrO}_3$          | $2,00 \cdot 10^{-1}$  | 0,70            |
| Бромноватистая             | $\text{HBrO}$            | $2,20 \cdot 10^{-9}$  | 8,66            |
| Вода                       | $\text{H}_2\text{O}$     | $1,8 \cdot 10^{-16}$  | 15,76           |
| Иодная (орто)<br>$K_1$     | $\text{H}_5\text{IO}_6$  | $2,45 \cdot 10^{-2}$  | 1,61            |
| $K_2$                      |                          | $4,30 \cdot 10^{-9}$  | 8,33            |
| $K_3$                      |                          | $1,00 \cdot 10^{-15}$ | 15,0            |
| Иодноватая                 | $\text{HIO}_3$           | $1,70 \cdot 10^{-1}$  | 0,77            |
| Иодноватистая              | $\text{HIO}$             | $2,30 \cdot 10^{-1}$  | 10,64           |
| Кремниевая (орто)<br>$K_1$ | $\text{H}_4\text{SiO}_4$ | $1,30 \cdot 10^{-10}$ | 9,90            |
| $K_2$                      |                          | $1,60 \cdot 10^{-12}$ | 11,8            |
| $K_3$                      |                          | $2,00 \cdot 10^{-14}$ | 13,7            |
| Марганцовистая<br>$K_1$    | $\text{H}_2\text{MnO}_4$ | $\sim 10^{-1}$        | $\sim 1,00$     |
| $K_2$                      |                          | $7,10 \cdot 10^{-11}$ | 10,15           |
| Мышьяковая<br>$K_1$        | $\text{H}_3\text{AsO}_3$ | $5,60 \cdot 10^{-3}$  | 2,25            |
| $K_2$                      |                          | $1,70 \cdot 10^{-7}$  | 6,77            |
| $K_3$                      |                          | $2,95 \cdot 10^{-12}$ | 11,53           |
| Мышьяковистая              | $\text{H}_3\text{AsO}_3$ | $5,90 \cdot 10^{-10}$ | 9,23            |
| Роданистоводородная        | $\text{HSCN}$            | $\sim 10$             | $\sim -1,00$    |
| Селенистая<br>$K_1$        | $\text{H}_2\text{SeO}_3$ | $1,80 \cdot 10^{-3}$  | 2,75            |
| $K_2$                      |                          | $3,20 \cdot 10^{-9}$  | 8,50            |
| Селеноводородная<br>$K_1$  | $\text{H}_2\text{Se}$    | $1,30 \cdot 10^{-4}$  | 3,89            |
| $K_2$                      |                          | $1,00 \cdot 10^{-11}$ | 11,0            |
| Селеновая<br>$K_1$         | $\text{H}_2\text{SeO}_4$ | $1,00 \cdot 10^3$     | -3,00           |
| $K_2$                      |                          | $1,20 \cdot 10^{-2}$  | 1,92            |
| Серная<br>$K_1$            | $\text{H}_2\text{SO}_4$  | $1,00 \cdot 10^3$     | -3,00           |
| $K_2$                      |                          | $1,15 \cdot 10^{-2}$  | 1,94            |

Окончание табл. ПЗ

| Кислота                    | Формула        | $K_a$                 | $pK = -\lg K_a$ |
|----------------------------|----------------|-----------------------|-----------------|
| Сернистая<br>$K_1$         | $H_2SO_3$      | $1,40 \cdot 10^{-2}$  | 1,85            |
| $K_2$                      |                | $6,20 \cdot 10^{-8}$  | 7,20            |
| Сероводородная<br>$K_1$    | $H_2S$         | $1,00 \cdot 10^{-7}$  | 6,99            |
| $K_2$                      |                | $2,50 \cdot 10^{-13}$ | 12,60           |
| Теллуристая<br>$K_1$       | $H_2TeO_3$     | $2,70 \cdot 10^{-3}$  | 2,57            |
| $K_2$                      |                | $1,80 \cdot 10^{-8}$  | 7,74            |
| Теллуровая<br>$K_1$        | $H_6TeO_6$     | $2,45 \cdot 10^{-8}$  | 7,61            |
| $K_2$                      |                | $1,10 \cdot 10^{-11}$ | 10,95           |
| Теллуроводородная<br>$K_1$ | $H_2Te$        | $2,30 \cdot 10^{-3}$  | 2,64            |
| $K_2$                      |                | $6,90 \cdot 10^{-13}$ | 12,16           |
| Тиосерная<br>$K_1$         | $H_2SO_3S$     | $2,50 \cdot 10^{-1}$  | 0,60            |
| $K_2$                      |                | $1,90 \cdot 10^{-2}$  | 1,72            |
| Угольная<br>$K_1$          | $CO_2(p)+H_2O$ | $4,50 \cdot 10^{-7}$  | 6,35            |
| $K_2$                      |                | $4,80 \cdot 10^{-11}$ | 10,32           |
| Уксусная                   | $CH_3COOH$     | $1,74 \cdot 10^{-5}$  | 4,76            |
| Фосфористая<br>$K_1$       | $H_3PO_3$      | $1,60 \cdot 10^{-3}$  | 1,8             |
| $K_2$                      |                | $1,60 \cdot 10^{-7}$  | 6,79            |
| Фосфорная (орто)<br>$K_1$  | $H_3PO_4$      | $7,10 \cdot 10^{-3}$  | 2,15            |
| $K_2$                      |                | $6,20 \cdot 10^{-8}$  | 7,21            |
| $K_3$                      |                | $5,00 \cdot 10^{-13}$ | 12,0            |
| Фосфорная (пиро)<br>$K_1$  | $H_4P_2O_7$    | $1,20 \cdot 10^{-1}$  | 0,91            |
| $K_2$                      |                | $7,90 \cdot 10^{-3}$  | 2,10            |
| Фосфорноватистая           | $HPO_2H_2$     | $5,90 \cdot 10^{-2}$  | 1,23            |
| Фтороводородная            | $HF$           | $6,20 \cdot 10^{-4}$  | 3,21            |
| Хлористая                  | $HClO_2$       | $11,00 \cdot 10^{-2}$ | 1,97            |
| Хлорноватистая             | $HClO$         | $2,95 \cdot 10^{-8}$  | 7,53            |
| Хромовая<br>$K_1$          | $H_2CrO_4$     | $1,60 \cdot 10^{-1}$  | 0,80            |
| $K_2$                      |                | $3,20 \cdot 10^{-8}$  | 6,50            |
| Циановодородная            | $HCN$          | $5,00 \cdot 10^{-10}$ | 9,30            |

## Произведение растворимости малорастворимых веществ

| Вещество                                        | ПР                    | $p\text{ПР} = -\lg\text{ПР}$ |
|-------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| AgBr                                            | $5,30 \cdot 10^{-13}$ | 12,28                        |
| AgCN                                            | $1,40 \cdot 10^{-16}$ | 15,84                        |
| AgCl                                            | $1,78 \cdot 10^{-10}$ | 9,75                         |
| Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                | $1,10 \cdot 10^{-12}$ | 11,95                        |
| Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | $1,00 \cdot 10^{-10}$ | 10,00                        |
| AgI                                             | $8,30 \cdot 10^{-17}$ | 16,08                        |
| Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                 | $1,30 \cdot 10^{-20}$ | 19,89                        |
| Ag <sub>2</sub> S                               | $2,00 \cdot 10^{-50}$ | 49,7                         |
| AgCl <sub>3</sub>                               | $3,20 \cdot 10^{-25}$ | 24,5                         |
| BaCO <sub>3</sub>                               | $4,00 \cdot 10^{-10}$ | 9,40                         |
| BaCrO <sub>4</sub>                              | $1,20 \cdot 10^{-10}$ | 9,93                         |
| BaMnO <sub>4</sub>                              | $2,50 \cdot 10^{-10}$ | 9,60                         |
| Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | $6,00 \cdot 10^{-39}$ | 38,22                        |
| BaSO <sub>4</sub>                               | $1,10 \cdot 10^{-10}$ | 9,97                         |
| BiI <sub>3</sub>                                | $8,10 \cdot 10^{-19}$ | 18,09                        |
| Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                  | $1,00 \cdot 10^{-97}$ | 97,00                        |
| CaCO <sub>3</sub>                               | $4,80 \cdot 10^{-9}$  | 8,32                         |
| CaCrO <sub>4</sub>                              | $7,10 \cdot 10^{-4}$  | 3,15                         |
| CaF <sub>2</sub>                                | $4,00 \cdot 10^{-11}$ | 10,40                        |
| Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | $2,00 \cdot 10^{-29}$ | 28,70                        |
| Ca <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>                 | $2,50 \cdot 10^{-5}$  | 4,60                         |
| CdS                                             | $1,60 \cdot 10^{-28}$ | 27,80                        |
| CoS                                             | $4,00 \cdot 10^{-21}$ | 20,40                        |
| CuCN                                            | $3,20 \cdot 10^{-20}$ | 19,49                        |
| CuCl                                            | $1,20 \cdot 10^{-6}$  | 5,92                         |
| CuI                                             | $1,10 \cdot 10^{-12}$ | 11,96                        |
| Cu(OH) <sub>2</sub>                             | $2,20 \cdot 10^{-20}$ | 19,66                        |
| (CuOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>             | $1,70 \cdot 10^{-34}$ | 33,76                        |
| CuS                                             | $6,30 \cdot 10^{-36}$ | 35,20                        |
| Cu <sub>2</sub> S                               | $2,50 \cdot 10^{-48}$ | 47,60                        |
| Fe(OH) <sub>2</sub>                             | $8,00 \cdot 10^{-16}$ | 15,10                        |
| Fe(OH) <sub>3</sub>                             | $6,30 \cdot 10^{-38}$ | 37,20                        |
| FeS                                             | $5,00 \cdot 10^{-18}$ | 17,30                        |
| HgI <sub>2</sub>                                | $\sim 10^{-26}$       | 26,00                        |
| HgS                                             | $1,60 \cdot 10^{-52}$ | 51,80                        |

Окончание табл. П4

| Вещество                               | ПР                    | $p\text{ПР} = -\lg\text{ПР}$ |
|----------------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$             | $1,60 \cdot 10^{-9}$  | 8,80                         |
| $\text{KClO}_4$                        | $1,10 \cdot 10^{-2}$  | 1,97                         |
| $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)]_6$ | $4,30 \cdot 10^{-10}$ | 9,37                         |
| $\text{Li}_2\text{CO}_3$               | $4,00 \cdot 10^{-3}$  | 2,40                         |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2$               | $6,00 \cdot 10^{-10}$ | 9,22                         |
| $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$           | $10 \cdot 10^{-13}$   | 13,00                        |
| $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$         | $3,00 \cdot 10^{-5}$  | 4,50                         |
| $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$            | $4,10 \cdot 10^{-10}$ | 9,39                         |
| $\text{Ni}(\text{CN})_2$               | $3,00 \cdot 10^{-23}$ | 22,5                         |
| $\text{NiS}$                           | $1,00 \cdot 10^{-24}$ | 24,00                        |
| $\text{PbCO}_3$                        | $7,50 \cdot 10^{-14}$ | 13,13                        |
| $\text{PbCl}_2$                        | $1,60 \cdot 10^{-5}$  | 4,79                         |
| $\text{PbCrO}_4$                       | $1,80 \cdot 10^{-14}$ | 13,75                        |
| $\text{PbI}_2$                         | $1,10 \cdot 10^{-9}$  | 8,98                         |
| $\text{PbS}$                           | $2,50 \cdot 10^{-27}$ | 26,60                        |
| $\text{PbSO}_4$                        | $1,60 \cdot 10^{-8}$  | 7,80                         |
| $\text{PtBr}_4$                        | $3,00 \cdot 10^{-41}$ | 40,50                        |
| $\text{PtCl}_4$                        | $8,00 \cdot 10^{-29}$ | 28,10                        |
| $\text{Sb}_2\text{S}_3$                | $1,60 \cdot 10^{-93}$ | 92,80                        |
| $\text{TlCl}$                          | $1,70 \cdot 10^{-4}$  | 3,76                         |
| $\text{Tl}_2\text{S}$                  | $5,00 \cdot 10^{-21}$ | 20,30                        |
| $\text{Tl}_2\text{SO}_4$               | $4,00 \cdot 10^{-3}$  | 2,40                         |
| $\text{Zn}(\text{CN})_2$               | $2,60 \cdot 10^{-13}$ | 12,59                        |
| $\text{Zn}(\text{OH})_2$               | $1,20 \cdot 10^{-17}$ | 16,92                        |
| $\text{ZnS}$                           | $1,60 \cdot 10^{-24}$ | 23,80                        |

**Константы ионизации оснований**  
**Значения  $K_b$  приведены для температуры 298,15 К**

| Название                         | Формула                                     | $K_b$                 | $pK_b = -\lg K_b$ |
|----------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Алюминия гидроксид<br>$K_3$      | $\text{Al}(\text{OH})_3$                    | $1,38 \cdot 10^{-9}$  | 8,860             |
| Аммиак                           | $\text{H}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$   | $1,76 \cdot 10^{-5}$  | 4,755             |
| Бария гидроксид<br>$K_2$         | $\text{Ba}(\text{OH})_2$                    | $2,30 \cdot 10^{-1}$  | 0,640             |
| Вода                             | $\text{H}_2\text{O}$                        | $1,80 \cdot 10^{-16}$ | 15,760            |
| Гидразина раствор                | $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | $9,30 \cdot 10^{-7}$  | 6,030             |
| Гидроксиламина<br>раствор        | $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ | $8,90 \cdot 10^{-9}$  | 8,050             |
| Железа (II) гидроксид<br>$K_2$   | $\text{Fe}(\text{OH})_2$                    | $1,30 \cdot 10^{-4}$  | 3,890             |
| Железа (III) гидроксид<br>$K_2$  | $\text{Fe}(\text{OH})_3$                    | $1,82 \cdot 10^{-11}$ | 10,740            |
| $K_3$                            |                                             | $1,35 \cdot 10^{-12}$ | 11,870            |
| Кальция гидроксид<br>$K_2$       | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                    | $4,00 \cdot 10^{-2}$  | 1,400             |
| Лития гидроксид                  | $\text{LiOH}$                               | $6,80 \cdot 10^{-1}$  | 0,170             |
| Магния (II) гидроксид<br>$K_2$   | $\text{Mg}(\text{OH})_2$                    | $2,50 \cdot 10^{-3}$  | 2,600             |
| Марганца (II) гидроксид<br>$K_2$ | $\text{Mn}(\text{OH})_2$                    | $5,00 \cdot 10^{-4}$  | 3,300             |
| Меди (II) гидроксид<br>$K_2$     | $\text{Cu}(\text{OH})_2$                    | $3,40 \cdot 10^{-7}$  | 6,470             |
| Натрия гидроксид                 | $\text{NaOH}$                               | 5,90                  | 0,770             |
| Свинца (II) гидроксид<br>$K_1$   | $\text{Pb}(\text{OH})_2$                    | $9,55 \cdot 10^{-4}$  | 3,020             |
| $K_2$                            |                                             | $3,00 \cdot 10^{-8}$  | 7,520             |
| Серебра гидроксид                | $\text{AgOH}$                               | $5,00 \cdot 10^{-3}$  | 2,300             |
| Стронция гидроксид<br>$K_2$      | $\text{Sr}(\text{OH})_2$                    | $1,50 \cdot 10^{-1}$  | 0,820             |
| Хрома (III) гидроксид<br>$K_3$   | $\text{Cr}(\text{OH})_3$                    | $1,02 \cdot 10^{-10}$ | 9,990             |
| Цинка гидроксид<br>$K_2$         | $\text{Zn}(\text{OH})_2$                    | $4,00 \cdot 10^{-5}$  | 4,400             |

## Термодинамические константы некоторых веществ

| Вещество                                            | $\Delta H^0_{298}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G^0_{298}$ ,<br>кДж/моль | $S^0_{298}$ ,<br>Дж/(моль · К) |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Ag (к)                                              | 0                                | 0                                | 42,55                          |
| Ag <sup>+</sup> (р)                                 | 105,58                           | 77,12                            | 72,80                          |
| AgCl (к)                                            | -127,10                          | -109,80                          | 96,11                          |
| Al (к)                                              | 0                                | 0                                | 28,35                          |
| Al <sup>3+</sup> (р)                                | -530,00                          | -490,50                          | -301,00                        |
| Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (к)                  | -209,00                          | -196,00                          | 88,95                          |
| Al(OH) <sub>3</sub> (к)                             | -1315,00                         | -1157,00                         | 70,10                          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)                  | -1676,00                         | -1582,00                         | 50,92                          |
| As (серый, к)                                       | 0                                | 0                                | 36,60                          |
| As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)                  | -92,49                           | -782,40                          | 105,40                         |
| H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> (р)                 | -747,20                          | -640,50                          | 179,30                         |
| H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (р)                 | -902,50                          | -765,70                          | 205,00                         |
| Au (к)                                              | 0                                | 0                                | 47,40                          |
| AuCl (к)                                            | -36,40                           | -14,60                           | 85,17                          |
| AuCl <sub>3</sub> (к)                               | -118,40                          | -53,60                           | 164,40                         |
| Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)                  | -13,00                           | 78,70                            | 134,30                         |
| B (к)                                               | 0                                | 0                                | 5,80                           |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ам)                  | -1254,00                         | -1193,70                         | 80,80                          |
| HBO <sub>2</sub> (к)                                | -795,00                          | -736,10                          | 240,20                         |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (к)                  | -1094,00                         | -968,80                          | 88,74                          |
| Ba (к)                                              | 0                                | 0                                | 67,00                          |
| Ba <sup>2+</sup> (р)                                | -538,00                          | -561,00                          | 9,60                           |
| Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)               | -991,00                          | -795,00                          | 214,00                         |
| BaSO <sub>4</sub> (к)                               | -1465,00                         | -1353,00                         | 132,00                         |
| Be (к)                                              | 0                                | 0                                | 9,50                           |
| Be <sup>2+</sup> (р)                                | —                                | -381,20                          | -196,60                        |
| BeSO <sub>4</sub> (к)                               | -1197,00                         | -1088,00                         | 90,00                          |
| Bi (к)                                              | 0                                | 0                                | 56,90                          |
| Bi <sup>3+</sup> (р)                                | 81,00                            | 91,90                            | -175,00                        |
| Bi(OH) <sub>3</sub> (к)                             | -771,80                          | -580,30                          | 188,00                         |
| Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (к) | -2554,00                         | -2593,30                         | —                              |
| Br <sup>-</sup> (р)                                 | -131,20                          | -107,10                          | 83,30                          |
| Br <sub>2</sub> (г)                                 | 30,90                            | 3,10                             | 245,50                         |
| Br <sub>2</sub> (ж)                                 | 0                                | 0                                | 152,20                         |
| BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (р)                   | -40,20                           | 1,84                             | 161,10                         |

Продолжение табл. П6

| Вещество                              | $\Delta H_{298}^0$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G_{298}^0$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^0$ ,<br>Дж/(моль · К) |
|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| HBr (г)                               | –34,10                           | –51,20                           | 198,60                         |
| C (г)                                 | 712,50                           | 669,70                           | 157,99                         |
| C (графит, к)                         | 0                                | 0                                | 5,74                           |
| CCl <sub>4</sub> (г)                  | –102,93                          | –60,63                           | 309,74                         |
| CCl <sub>4</sub> (ж)                  | –135,44                          | –64,70                           | 214,60                         |
| CH <sub>4</sub> (г)                   | –74,86                           | –50,79                           | 186,19                         |
| CO (г)                                | –110,52                          | –137,14                          | 197,54                         |
| COCl <sub>2</sub> (г)                 | –220,30                          | –266,90                          | 283,90                         |
| CO <sub>2</sub> (г)                   | –393,51                          | –394,38                          | 213,68                         |
| CO <sub>3</sub> <sup>2–</sup> (р)     | –676,30                          | –528,10                          | –54,90                         |
| H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (р)    | –699,50                          | –619,20                          | 187,40                         |
| Ca (к)                                | 0                                | 0                                | 41,63                          |
| Ca <sup>2+</sup> (р)                  | –542,96                          | –553,00                          | –55,20                         |
| CaCO <sub>3</sub> (кальцит, к)        | –1206,90                         | –1128,80                         | 92,90                          |
| CaO (к)                               | – 635,50                         | – 604,20                         | 39,70                          |
| Ca(OH) <sub>2</sub> (к)               | – 986,60                         | – 896,80                         | 76,10                          |
| Cd (к)                                | 0                                | 0                                | 51,76                          |
| Cd <sup>2+</sup> (р)                  | – 72,40                          | –77,65                           | –70,91                         |
| CdO (к)                               | –260,00                          | –229,30                          | 54,80                          |
| CdSO <sub>4</sub> (к)                 | –934,40                          | –823,90                          | 123,05                         |
| Cl <sup>–</sup> (р)                   | –167,20                          | –131,40                          | 56,54                          |
| Cl <sub>2</sub> (г)                   | 0                                | 0                                | 222,90                         |
| ClO <sup>–</sup> (р)                  | –110,10                          | –36,60                           | 33                             |
| ClO <sub>2</sub> <sup>–</sup> (р)     | –69,00                           | 14,60                            | 100,40                         |
| ClO <sub>3</sub> <sup>–</sup> (р)     | –98,30                           | –2,60                            | 163,20                         |
| ClO <sub>4</sub> <sup>–</sup> (р)     | –131,40                          | –10,80                           | 180,70                         |
| HCl (г)                               | –91,80                           | –94,79                           | 186,80                         |
| HCl (р)                               | –166,90                          | –131,20                          | 56,50                          |
| Co (к)                                | 0                                | 0                                | 30,04                          |
| Co <sup>2+</sup> (р)                  | –59,41                           | –53,55                           | –112,97                        |
| Co <sup>3+</sup> (р)                  | 94,20                            | 129,80                           | –285,21                        |
| Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к) | –430,50                          | –230,50                          | 192,00                         |
| CoSO <sub>4</sub> (к)                 | –868,20                          | –761,90                          | 113,40                         |
| Cr (к)                                | 0                                | 0                                | 23,60                          |
| Cr <sup>2+</sup> (р)                  | –139,00                          | –183,40                          | 41,90                          |
| Cr <sup>3+</sup> (р)                  | –236,10                          | –223,20                          | –215,60                        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)    | –1140,60                         | –1059,00                         | 81,20                          |

Продолжение табл. П6

| Вещество                                      | $\Delta H_{298}^0$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G_{298}^0$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^0$ ,<br>Дж/(моль · К) |
|-----------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| $\text{CrO}_4^{2-}$ (р)                       | –882,20                          | –739,92                          | 54,00                          |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (р)              | –1491,90                         | –1305,40                         | 270,57                         |
| $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (к)                  | –999,98                          | –849,02                          | 80,33                          |
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (к)              | –3308,00                         | –2984,00                         | 288,00                         |
| Cu (к)                                        | 0                                | 0                                | 33,15                          |
| $\text{Cu}^+$ (р)                             | 71,55                            | 50,21                            | 39,33                          |
| $\text{Cu}^{2+}$ (р)                          | 66,99                            | 65,61                            | –92,80                         |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (к)                | –305,34                          | –117,15                          | 192,46                         |
| CuO (к)                                       | –162,00                          | –129,40                          | 42,63                          |
| $\text{CuSO}_4$ (к)                           | –770,90                          | –661,80                          | 109,00                         |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к) | –2279,40                         | –1879,90                         | 300,00                         |
| $\text{F}^-$ (р)                              | –331,70                          | –277,90                          | –13,80                         |
| $\text{F}_2$                                  | 0                                | 0                                | 202,90                         |
| HF (г)                                        | –270,90                          | –272,80                          | 173,70                         |
| HF (р)                                        | –320,08                          | –296,86                          | –                              |
| Fe (к)                                        | 0                                | 0                                | 27,15                          |
| $\text{Fe}^{2+}$ (р)                          | –87,17                           | –78,96                           | –130,96                        |
| $\text{Fe}^{3+}$ (р)                          | –46,39                           | –4,52                            | –309,17                        |
| $\text{Fe}_3\text{C}$ (к)                     | 25,00                            | 18,80                            | 108,00                         |
| FeO (к)                                       | –264,80                          | –244,30                          | 60,75                          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (к)                   | –822,20                          | –740,30                          | 87,40                          |
| $\text{FeSO}_4$ (к)                           | –929,47                          | –825,54                          | 121,04                         |
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (к)              | –2584                            | –2253,00                         | 282,80                         |
| $\text{H}^+$ (р)                              | 0                                | 0                                | 0                              |
| $\text{H}_2$ (г)                              | 0                                | 0                                | 130,52                         |
| Hg (ж)                                        | 0                                | 0                                | 75,90                          |
| $\text{Hg}^{2+}$ (р)                          | 173,58                           | 164,79                           | –25,17                         |
| $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (к)                | –226,00                          | –                                | –                              |
| $\text{HgSO}_4$ (к)                           | –707,90                          | –590,00                          | 136,40                         |
| $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (к)                  | –744,65                          | –627,45                          | 200,70                         |
| I <sup>–</sup> (р)                            | –55,90                           | –51,70                           | 109,40                         |
| $\text{I}_2$ (г)                              | 62,43                            | 19,37                            | 260,59                         |
| $\text{I}_2$ (к)                              | 0                                | 0                                | 116,15                         |
| HI (г)                                        | 26,57                            | 1,78                             | 206,48                         |
| HI (р)                                        | –55,20                           | –51,50                           | 111,30                         |
| K (к)                                         | 0                                | 0                                | 71,45                          |
| $\text{K}^+$ (р)                              | –251,20                          | –281,30                          | 102,50                         |

Продолжение табл. П6

| Вещество                                          | $\Delta H_{298}^0$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G_{298}^0$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^0$ ,<br>Дж/(моль · К) |
|---------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| KBr (к)                                           | –392,50                          | –378,80                          | 95,85                          |
| KCl (к)                                           | –435,90                          | –408,00                          | 82,56                          |
| K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (к)               | –1382,80                         | 1286,00                          | 193,00                         |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (к) | –2033,00                         | –1866,00                         | 291,20                         |
| KI (к)                                            | –327,60                          | –324,10                          | 110,79                         |
| KMnO <sub>4</sub> (к)                             | –813,40                          | –713,80                          | 171,71                         |
| K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> (к)               | –1184,07                         | –                                | –                              |
| KNO <sub>2</sub> (к)                              | –370,30                          | –218,60                          | 117,00                         |
| KNO <sub>3</sub> (к)                              | –493,20                          | –393,10                          | 132,93                         |
| KOH (к)                                           | –425,80                          | –380,20                          | 79,32                          |
| KOH (р)                                           | –477,30                          | –440,50                          | 91,60                          |
| Li (к)                                            | 0                                | 0                                | 28,60                          |
| LiOH (к)                                          | –487,20                          | –442,20                          | 42,80                          |
| LiOH (р)                                          | –508,70                          | –                                | –                              |
| Mg (к)                                            | 0                                | 0                                | 32,70                          |
| Mg <sup>2+</sup> (р)                              | –467,00                          | –455,10                          | 138,00                         |
| MgCO <sub>3</sub> (к)                             | –1113,00                         | –1029,30                         | 65,70                          |
| MgO (к)                                           | –601,80                          | –569,60                          | 26,90                          |
| Mg(OH) <sub>2</sub> (к)                           | –924,70                          | –833,70                          | 63,14                          |
| MgSO <sub>4</sub> (к)                             | –1301,40                         | –1158,70                         | 91,60                          |
| Mn (к)                                            | 0                                | 0                                | 32,00                          |
| Mn <sup>2+</sup> (р)                              | –223,01                          | –227,61                          | –74,89                         |
| MnO <sub>2</sub> (к)                              | –521,50                          | –466,70                          | 53,10                          |
| Mn(OH) <sub>2</sub> (к)                           | –700,00                          | –618,70                          | 94,90                          |
| MnO <sub>4</sub> <sup>–</sup> (р)                 | –542,66                          | –449,36                          | 191,21                         |
| MnSO <sub>4</sub> (к)                             | –1066,70                         | –959,00                          | 112,50                         |
| N <sub>2</sub> (г)                                | 0                                | 0                                | 199,90                         |
| NH <sub>3</sub> (г)                               | –46,19                           | –16,71                           | 192,60                         |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (р)                  | –132,40                          | –79,50                           | 114,40                         |
| NO (г)                                            | 90,25                            | 86,58                            | 210,60                         |
| NO <sub>2</sub> (г)                               | 33,00                            | 51,50                            | 240,20                         |
| NO <sub>3</sub> <sup>–</sup> (р)                  | –207,50                          | –111,70                          | 147,30                         |
| N <sub>2</sub> O (г)                              | 82,10                            | 104,20                           | 220,00                         |
| N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г)                 | 83,30                            | 140,60                           | 307,30                         |
| HNO <sub>2</sub> (р)                              | –119,20                          | –55,60                           | 152,70                         |
| HNO <sub>3</sub> (г)                              | –135,10                          | –74,80                           | 266,90                         |
| HNO <sub>3</sub> (ж)                              | –174,10                          | –80,80                           | 156,60                         |

Продолжение табл. П6

| Вещество                              | $\Delta H^0_{298}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G^0_{298}$ ,<br>кДж/моль | $S^0_{298}$ ,<br>Дж/(моль · К) |
|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Na (к)                                | 0                                | 0                                | 51,45                          |
| Na <sup>+</sup> (р)                   | –239,90                          | –262,13                          | 58,91                          |
| NaBr (к)                              | –361,40                          | –349,30                          | 86,82                          |
| NaCl (к)                              | –411,10                          | –384,00                          | 72,12                          |
| NaOH (к)                              | –425,60                          | –380,70                          | 64,40                          |
| NaOH (р)                              | –470,00                          | –419,20                          | 48,10                          |
| Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (к)    | –510,40                          | –446,90                          | 94,88                          |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (к)   | –1090,00                         | –1002,00                         | 146,00                         |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (к)   | –1384,60                         | –1266,80                         | 149,50                         |
| Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (к)   | –1935,50                         | –1819,00                         | 224,70                         |
| Ni (к)                                | 0                                | 0                                | 29,90                          |
| Ni <sup>2+</sup> (р)                  | –53,20                           | –45,59                           | –126,13                        |
| NiO (к)                               | –239,70                          | –211,60                          | 37,99                          |
| Ni(OH) <sub>2</sub> (к)               | –543,50                          | –458,30                          | 80,00                          |
| Ni(OH) <sub>3</sub> (к)               | –678,23                          | –541,83                          | 81,59                          |
| NiSO <sub>4</sub> (к)                 | –873,50                          | –763,80                          | 103,85                         |
| O <sub>2</sub> (г)                    | 0                                | 0                                | 205,04                         |
| O <sub>3</sub> (г)                    | 142,30                           | 162,70                           | 238,80                         |
| OH <sup>–</sup> (р)                   | –230,19                          | –157,42                          | –10,86                         |
| H <sub>2</sub> O (г)                  | –241,82                          | –228,61                          | 188,72                         |
| H <sub>2</sub> O (ж)                  | –285,83                          | –237,24                          | 70,08                          |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)     | –187,80                          | –120,40                          | 109,50                         |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (р)     | –191,40                          | –133,80                          | 142,40                         |
| P (к, бел.)                           | 0                                | 0                                | 41,10                          |
| PH <sub>3</sub> (г)                   | 5,44                             | 13,39                            | 210,10                         |
| HPO <sub>3</sub> (к)                  | –976,90                          | –                                | –                              |
| H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (р)    | –964,80                          | –856,80                          | 167,30                         |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (р)    | –1288,30                         | –1142,60                         | –158,10                        |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (к)    | –1279,00                         | –1119,10                         | 110,50                         |
| Pb (к)                                | 0                                | 0                                | 64,80                          |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к) | –451,70                          | –256,90                          | 217,90                         |
| PbO (к)                               | –219,30                          | –189,10                          | 66,20                          |
| PbO <sub>2</sub> (к)                  | –276,60                          | –218,30                          | 74,89                          |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)    | –723,40                          | –606,20                          | 211,30                         |
| Pb(OH) <sub>2</sub> (к)               | –512,50                          | –451,20                          | –                              |
| PbSO <sub>4</sub> (к)                 | –920,60                          | –813,80                          | 148,67                         |
| Pt (к)                                | 0                                | 0                                | 41,50                          |

Продолжение табл. П6

| Вещество                                 | $\Delta H^0_{298}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G^0_{298}$ ,<br>кДж/моль | $S^0_{298}$ ,<br>Дж/(моль · К) |
|------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| PtCl <sub>4</sub> (к)                    | –229,30                          | –163,80                          | 267,90                         |
| PtCl <sub>4</sub> <sup>2–</sup> (р)      | –501,16                          | –363,00                          | 155,03                         |
| PtCl <sub>6</sub> <sup>2–</sup> (р)      | –669,90                          | –485,61                          | 223,60                         |
| S (к, монокл.)                           | 0,38                             | 0,188                            | 32,60                          |
| S <sup>2–</sup> (р)                      | 35,81                            | 92,47                            | –26,78                         |
| SO <sub>2</sub> (г)                      | –296,90                          | –300,20                          | 248,10                         |
| SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ж)      | –391,20                          | –305,00                          | 216,30                         |
| SO <sub>3</sub> (г)                      | –396,10                          | –370,00                          | 256,40                         |
| SO <sub>3</sub> (ж)                      | –439,00                          | –368,04                          | 122,05                         |
| SO <sub>3</sub> (к)                      | –454,51                          | –368,98                          | 52,30                          |
| SO <sub>3</sub> <sup>2–</sup> (р)        | –635,54                          | –485,16                          | –29,28                         |
| SO <sub>4</sub> <sup>2–</sup> (р)        | –910,85                          | –744,93                          | 20,08                          |
| H <sub>2</sub> S (г)                     | –21                              | –33,80                           | 205,70                         |
| H <sub>2</sub> S (р)                     | –39,75                           | –27,90                           | 121,30                         |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)       | –814,20                          | –690,30                          | 156,90                         |
| Sb (к)                                   | 0                                | 0                                | 45,69                          |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)       | –1007,50                         | –864,70                          | 125,10                         |
| Se (к)                                   | 0                                | 0                                | 42,20                          |
| SeO <sub>2</sub> (г)                     | –125,80                          | –133,20                          | 264,80                         |
| SeO <sub>2</sub> (к)                     | –225,70                          | –171,60                          | 66,70                          |
| H <sub>2</sub> Se (г)                    | 33,00                            | 19,70                            | 218,80                         |
| Si (к)                                   | 0                                | 0                                | 18,80                          |
| SiC (к)                                  | –66,80                           | –60,35                           | 16,62                          |
| SiF <sub>4</sub> (г)                     | –1614,90                         | –1572,50                         | 282,60                         |
| SiO <sub>2</sub> (кварц, к)              | –908,30                          | –854,20                          | 42,70                          |
| H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (аморф.) | –1189,10                         | –1019,10                         | –                              |
| Sn (к, белое)                            | 0                                | 0                                | 51,60                          |
| Sn <sup>2+</sup> (р)                     | –10,50                           | –27,30                           | –22,70                         |
| Sn <sup>4+</sup> (р)                     | –2,43                            | –2,40                            | –226,10                        |
| SnO (к)                                  | –286,00                          | –256,90                          | 56,50                          |
| SnO <sub>2</sub> (к)                     | –580,80                          | –519,90                          | 52,30                          |
| Sn(OH) <sub>2</sub> (к)                  | –506,30                          | –491,60                          | 87,70                          |
| Sn(OH) <sub>4</sub> (к)                  | –                                | –946,00                          | 155,00                         |
| SnSO <sub>4</sub> (к)                    | –887,00                          | –                                | –                              |
| Sn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (к)    | –1650,00                         | –1451,00                         | 155,20                         |
| Sr (к)                                   | 0                                | 0                                | 53,10                          |
| Sr <sup>2+</sup> (р)                     | –545,50                          | –557,30                          | –26,30                         |

## Окончание табл. П6

| Вещество                              | $\Delta H^0_{298}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G^0_{298}$ ,<br>кДж/моль | $S^0_{298}$ ,<br>Дж/(моль · К) |
|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Ti (к)                                | 0                                | 0                                | 30,60                          |
| TiCl <sub>2</sub> (к)                 | –516,70                          | –472,67                          | 105,85                         |
| TiCl <sub>4</sub> (г)                 | –763,20                          | –726,12                          | 352,23                         |
| TiO <sub>2</sub> (к, рутил)           | –943,90                          | –888,60                          | 50,33                          |
| V (к)                                 | 0                                | 0                                | 28,90                          |
| VO <sub>2</sub> (к)                   | –720,00                          | –665,00                          | 51,57                          |
| W (к)                                 | 0                                | 0                                | 32,70                          |
| WC (к)                                | –41,00                           | –39,50                           | 35,00                          |
| Zn (к)                                | 0                                | 0                                | 41,63                          |
| Zn <sup>2+</sup> (р)                  | –153,74                          | –147,26                          | –110,67                        |
| ZnCO <sub>3</sub> (к)                 | –810,74                          | –732,48                          | 92,47                          |
| Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к) | –514,63                          | –298,82                          | 193,72                         |
| ZnO (к)                               | –350,60                          | –320,70                          | 43,64                          |
| Zn(OH) <sub>2</sub> (к, ромб)         | –645,40                          | –555,90                          | 76,99                          |

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>                                                                  | <b>3</b>  |
| <b>Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.....</b>                                      | <b>4</b>  |
| 1.1. Вещество. Формулы веществ .....                                                      | 4         |
| 1.2. Физические и химические явления и процессы.....                                      | 12        |
| 1.3. Стехиометрические законы .....                                                       | 15        |
| <i>Вопросы для самоконтроля .....</i>                                                     | <i>25</i> |
| <b>Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ<br/>ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ.....</b> | <b>27</b> |
| 2.1. Растворы. Общая характеристика .....                                                 | 27        |
| 2.2. Растворение и факторы, влияющие на растворимость.....                                | 29        |
| 2.3. Способы выражения концентрации растворов .....                                       | 35        |
| 2.4. Коллигативные свойства растворов.....                                                | 37        |
| 2.5. Электролиты и электролитическая диссоциация.....                                     | 43        |
| 2.6. Гидролиз солей .....                                                                 | 57        |
| <i>Вопросы для самоконтроля .....</i>                                                     | <i>65</i> |
| <b>Глава 3. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ<br/>ПРОЦЕССОВ.....</b>                    | <b>67</b> |
| 3.1. Основные понятия и определения химической<br>термодинамики .....                     | 67        |
| 3.2. Энергетические эффекты химических процессов .....                                    | 69        |
| 3.3. Первый закон термодинамики.....                                                      | 71        |
| 3.4. Законы термохимии. Термохимические расчеты .....                                     | 75        |
| 3.5. Энтропия. Энергия Гиббса. Направленность<br>химических процессов .....               | 76        |
| <i>Вопросы для самоконтроля .....</i>                                                     | <i>86</i> |
| <b>Глава 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ .....</b>                                        | <b>87</b> |
| 4.1. Сущность кинетики химических процессов .....                                         | 87        |
| 4.2. Факторы, влияющие на скорость гомогенных реакций.....                                | 91        |
| 4.2.1. Химическая природа реагирующих веществ .....                                       | 91        |
| 4.2.2. Концентрации реагирующих веществ .....                                             | 92        |
| 4.2.3. Влияние температуры и давления .....                                               | 94        |
| 4.3. Гомогенный катализ.....                                                              | 99        |

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4. Особенности кинетики гетерогенных реакций.....        | 100 |
| 4.5. Цепные реакции .....                                  | 103 |
| <i>Вопросы для самоконтроля</i> .....                      | 105 |
| Глава 5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ .....                       | 106 |
| 5.1. Причины обратимости химических процессов.....         | 106 |
| 5.2. Факторы, влияющие на химическое равновесие .....      | 110 |
| 5.2.1. Изменение концентраций реагентов .....              | 110 |
| 5.2.2. Изменение температуры и давления.....               | 111 |
| 5.2.3. Особенности равновесия в гетерогенных системах ...  | 113 |
| <i>Вопросы для самоконтроля</i> .....                      | 114 |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....                                    | 115 |
| <b>РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ<br/>СПИСОК</b> ..... | 116 |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....                                    | 117 |

*Учебное издание*

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Автор-составитель  
КУЗУРМАН Валентина Алексеевна

Редактор Е. А. Платонова  
Технические редакторы С. А. Володин, О. В. Балашова  
Компьютерная верстка Е. А. Кузьминой  
Выпускающий редактор А. А. Амирсейидова

Подписано в печать 21.12.22.  
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 7,67. Тираж 40 экз.  
Заказ

Издательство  
Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.